Untersuchung von Spinkorrelationen in Mangan-Aluminiumsilikat-Gläsern mittels integraler und energieauflösender Neutronenstreuung

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Walter Nägele
aus Landau

1979

Untersuchung von Spinkorrelationen in Mangan-Aluminiumsilikat-Gläsern mittels integraler und energieauflösender Neutronenstreuung

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Walter Nägele
aus Landau

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung:	5.2.1979
Dekan:	Prof. Dr. H. Mauder
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Prandl
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. R. Hübener

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Der gegenwärtige Stand der Spinglasforschung	6
	a) Experimentelle Situation	6
	b) Theoretische Ansätze zur Beschreibung des Spinglas-Zustandes	8
III	Makroskopische magnetische Eigenschaften der Mangan-Aluminiumsilikat-Gläser	15
IV	Neutronenstreuung an strukturell ungeordneten Spinsystemen	18
V	Neutronenbeugungsexperimente	26
	a) Probenherstellung	26
	b) Experimentelles	27
	c) Messungen ohne externes Magnetfeld	29
	d) Messungen im externen Magnetfeld	42
VI	Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Spinkorrelations-funktionen	49
VII	Inelastische Neutronenstreuexperimente	55
VIII	Zusammenfassung	74
	Literatur	75

I. Einleitung

Alle theoretischen und experimentellen Arbeiten über Magnetismus, die bis etwa 1960 in der Literatur wiedergegeben wurden, befassen sich mit kristallinen Festkörpern. 1960 konnte Gubanov jedoch zeigen, daß das Kristallgitter für das Auftreten von Ferromagnetismus keine notwendige Voraussetzung ist und damit auch amorphe Festkörper ferromagnetisch ordnen können /1/. Nach seinen Oberlegungen, die auf der quasi-klassischen Methode beruhen, sollte sich die Struktur eines Festkörpers nur auf das Austauschintegral $J(\underline{r})$ auswirken, das zusammen mit der radialen Dichtefunktion $g(\underline{r})$ Obergangstemperatur und Ordnungstyp bestimmt. Lediglich in Flüssigkeiten und Gasen sollte kein Ferromagnetismus beobachtbar sein, da die Schmelz- bzw. Siedepunkte der in Frage kommenden Substanzen oberhalb der Curietemperatur liegen.

Die Gubanovsche Arbeit hatte eine Menge von Experimenten zur Folge, die die Existenz von amorphen Ferromagneten eindeutig bewiesen /2/. Auch Systeme mit antiferromagnetischen Wechselwirkungen wurden untersucht. Während jedoch amorphen Ferromagneten, wie etwa dem berühmten Metglas® 2826[+)] mit der chemischen Zusammensetzung $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, wegen ihrer extrem weichmagnetischen Eigenschaften bereits starkes technisches Interesse entgegengebracht wird, ist die Existenz von amorphen „klassischen" Antiferromagneten mit Untergitterstruktur noch Gegenstand kontroverser Diskussionen: Denn wegen der strukturellen Unordnung scheint es nicht möglich zu sein, ein Netzwerk so mit Spins zu belegen, daß jeder einzelne Spin nur von entgegengesetzt gerichteten nächsten Nachbarn umgeben ist, während andererseits die Experimente auf einen antiferromagnetischen Ordnungszustand hinweisen.

Eine Möglichkeit, diese topologischen Schwierigkeiten in der Theorie des amorphen Antiferromagnetismus zu überwinden, scheint mit dem Konzept des „Speromagnetismus" gefunden zu sein, wozu Neêls Arbeit über den Superparamagnetismus /3/

[+)] Metglas® ist eine geschützte Warenbezeichnung der Firma Allied Chemical Corporation, Morristown, USA.

("rock magnetism") entscheidend beitrug: Die magnetischen Momente sind makroskopisch betrachtet isotrop orientiert, jedoch entlang der jeweiligen lokalen Anisotropierichtung eingefroren, so daß die gemittelten Korrelationen benachbarter Spins antiferromagnetisch sind. Diese sehr kurzreichweitigen Korrelationen bestehen nur über wenige interatomare Abstände.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Spinkorrelationen in amorphen Magneten, die in ihrer Zusammensetzung dem kristallinen Spessartin $Al_2Mn_3Si_3O_{12}$ ähnlich sind. Im kristallinen Zustand ordnet diese Substanz bei einer Neël-Temperatur von 7.5 K antiferromagnetisch /4,5/ in einer triangularen Spinstruktur, die in Abb.1 gezeigt ist. Die magnetischen Eigenschaften der amorphen Mangan-Aluminiumsilikate waren erstmals von Verhelst et al. /6/ und Kline et al. /7/ untersucht worden. Dabei zeigten diese amorphen Nichtleiter eine relativ scharfe Anomalie der magnetischen Suszeptibilität, während in der spezifischen Wärme keine Anzeichen eines kooperativen Effekts zu beobachten waren - ein ähnliches Verhalten, wie es metallische Spinglas-Legierungen zeigen. Zur Erklärung der Suszeptibilität wurde die Existenz von Monodomänen hoher Mangan-Konzentration gefordert, die voneinander durch mangan-arme Bereiche getrennt sind. Die einzelnen Monodomänen, deren lineare Abmessungen etwa 50 Å betragen sollen, sind bereits antiferromagnetisch geordnet, und ihre resultierenden Momente frieren bei der sogenannten "blocking"-Temperatur entlang der jeweiligen lokalen Anisotropierichtung ein, was zu der Anomalie der Suszeptibilität führen soll.

Suszeptibilität und spezifische Wärme sind jedoch makroskopische Größen, die keine eindeutigen Aussagen über den Einzelspin und seine Umgebung zulassen. Aussagen über die Anordnung der Spins und ihre Bewegung in kondensierter Materie können durch Streuexperimente mit monoenergetischen langsamen Neutronen (das sind Neutronen, deren de Broglie-Wellenlänge von der Größenordnung interatomarer Abstände ist) gewonnen werden. Das Neutron tritt wegen seines magnetischen Moments während des Streuprozesses mit dem Spin der ungepaarten Hüllenelektronen der magnetischen Ionen in Wechselwir-

kung, und die Spinanordnung ist als Fouriertransformierte in der Interferenz der gestreuten Neutronen beobachtbar. Aus der Änderung der kinetischen Energie der Neutronen beim Streuprozeß können Informationen über Anregungen des Spinsystems und dessen Verhalten als Funktion der Zeit erhalten werden.

An zwei Mangan-Aluminiumsilikat-Gläsern verschiedener Zusammensetzung (siehe Tabelle I) wurden deshalb Neutronenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß die magnetische Ordnung auf die unmittelbare Umgebung beschränkt ist (Nahordnung). Insbesondere konnten keine Hinweise auf geordnete Monodomänen der oben angegebenen Größenordnung gefunden werden. Inelastische Streuexperimente weisen auf ein dynamisches Verhalten hin, das durch Spindiffusions- und -relaxationsprozesse geprägt ist, während kollektive Anregungen nicht beobachtet wurden. Auch diese Tatsache ist für Spingläser charakteristisch, so daß man annehmen kann, daß mit den amorphen Mangan-Aluminiumsilikaten eine neue Klasse von Spingläsern gefunden worden ist, die sich rein äußerlich in vielerlei Hinsicht von den „etablierten" Spingläsern unterscheidet: Es fehlt ein Kristallgitter, und die Spinglaseigenschaften werden nicht durch die langreichweitige RKKY-Wechselwirkung, sondern durch kurzreichweitige Austausch- und Superaustauschwechselwirkung hervorgerufen. Außerdem ist das Spinglasverhalten dieser Gläser noch bei Spinkonzentrationen zu beobachten, die bei metallischen Spingläsern schon über der Percolationsschwelle liegen. Dieser Umstand macht die Mangan-Aluminiumsilikat-Gläser für Neutronenstreuexperimente besonders interessant.

In Kapitel II wird zunächst auf den gegenwärtigen Stand der Spinglasforschung eingegangen, wobei dieser Oberblick nur die wesentlichsten Resultate skizzieren kann, da die entsprechende Literatur seit dem Erscheinen der Arbeiten von Edwards und Anderson /18/ und insbesondere während der Anfertigung der vorliegenden Dissertation (1976-1978) enorm angewachsen ist. Das Verhalten einiger makroskopischer Observablen der Mangan-Aluminiumsilikat-Gläser in Abhängigkeit von der Temperatur wird in Kapitel III beschrieben. Nach der

Ableitung des Neutronenstreuquerschnitts von ungeordneten Spinsystemen in Kapitel IV werden in Kapitel V Neutronenbeugungsexperimente beschrieben und ausführlich diskutiert. Die Ergebnisse werden in Kapitel VI anhand eines einfachen thermodynamischen Modells erörtert. In Kapitel VII schließlich werden Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuung dargestellt.

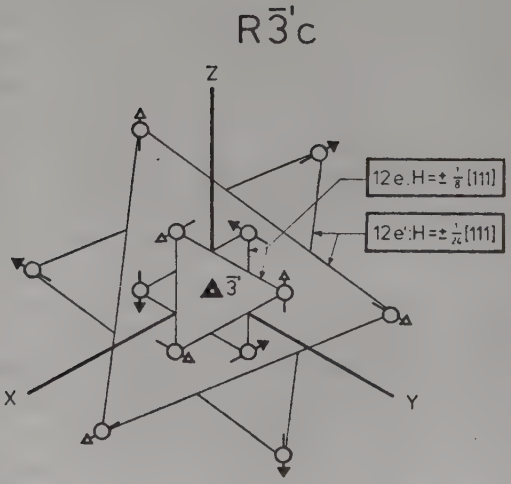

Abb.1. Projektion der Magnetstruktur des kristallinen $Al_2Mn_3Si_3O_{12}$ in die Ebene senkrecht zur dreizähligen Achse. Die Spins mit weißen bzw. schwarzen Pfeilspitzen sind um etwa $+5^o$ bzw. -5^o aus der Projektionsebene herausgekippt und besetzen die Positionen 12e und 12e' der Raumgruppe $R\bar{3}'c$. Die Höhe H ist in Einheiten der Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle des paramagnetischen Spessartins angegeben.

Tabelle I: Proben und durchgeführte Experimente

Substanz	chemische Formel	Zusammensetzung	integrale Neutronenstreuung		inelastische Neutronenstreuung
			H = 0	H = 60 kOe	
Grossular	$Al_2Ca_3Si_3O_{12}$	10 at% Al 15 at% Ca 15 at% Si 60 at% O	5 K, 295 K	———	295 K
Mn40	$(Al_2O_3)(MnO)_4(SiO_2)_5$	7.2 at% Al 14.3 at% Mn 17.8 at% Si 60.7 at% O	5.1 - 700 K	3 K, 280 K	5.8 - 295 K
Mn50	$(Al_2O_3)(MnO)_5(SiO_2)_4$	7.4 at% Al 18.5 at% Mn 14.8 at% Si 59.2 at% O	1.9 - 700 K	3 K, 280 K	———
Spessartin	$Al_2Mn_3Si_3O_{12}$	10 at% Al 15 at% Mn 15 at% Si 60 at% O	———	———	———

II. Der gegenwärtige Stand der Spinglasforschung

Der Begriff „Spinglas" wird in der Literatur für binäre metallische Legierungen verwendet, bei denen paramagnetische Ionen in geringer Konzentration in einer diamagnetischen kristallinen Matrix gelöst sind. Die dominierende Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen in solchen Systemen ist die langreichweitige, als Funktion des Abstandes r_{ij} oszillierende Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-(RKKY-) Wechselwirkung /8/

$$J(r_{ij}) = J_o \cdot \{\frac{\cos(2k_F r_{ij})}{k_F^3 r_{ij}^3} - \frac{\sin(2k_F r_{ij})}{2k_F^4 r_{ij}^4}\} \qquad (II.1)$$

(k_F ist die Fermi-Wellenzahl der Leitungselektronen des Wirtsgitters). Da in einem Spinglas die magnetischen Ionen statistisch verteilt sind, das Vorzeichen von $J(r_{ij})$ also statistisch wechselt, können diese weder ferro- noch antiferromagnetisch ordnen.

a) Experimentelle Situation

Wegen der breiten Verteilung der internen Felder, denen die statistisch verteilten Spins wegen des oszillierenden Charakters der RKKY-Wechselwirkung ausgesetzt sind, sollte man eher ein ausgeschmiertes Verhalten der physikalischen Eigenschaften eines Spinglases als Funktion der Temperatur erwarten als Diskontinuitäten bei einer definierten Temperatur. Canella und Mydosh konnten jedoch zeigen, daß in der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ein scharfes Maximum bei einer wohldefinierten Temperatur T_f auftritt, wenn die Beobachtungszeit und das erregende Magnetfeld klein gehalten werden /9/. Dies legt die Annahme eines scharfen Phasenübergangs zu einer Spinglasphase nahe, bei der die magnetischen Momente in einer statistischen Konfiguration einfrieren. Jedoch zeigt sich dieser Phasenübergang nicht in anderen makroskopischen Eigenschaften: Sowohl spezifische Wärme /10/ als auch elektrischer Widerstand /11/

zeigen ein breites Maximum in der Umgebung von T_f. (Das Maximum des elektrischen Widerstandes ist allerdings für die Charakterisierung des Spinglaszustandes weniger geeignet, da es durch zwei gegenläufige Effekte zustande kommt: Kondo-Effekt mit zunehmendem Widerstand für $T \to 0$ und Blockieren der Spins infolge der RKKY-Wechselwirkung, was die Spin-Flip-Streuung und den Widerstand für $T \to 0$ abnehmen läßt. Es sollte jedoch bei einem abrupten Einfrieren der Spins eine Diskontinuität auftreten.) Außerdem gibt es eine Vielzahl von thermodynamisch irreversiblen Effekten, die mit der Magnetisierung und daher mit einem externen Magnetfeld zusammenhängen: zeitabhängige remanente Magnetisierung (magnetische Viskosität) oft proportional $\ln(t)$, uniaxiale Anisotropie bei im Feld abgekühlten Proben, Sprünge in der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen.

Auch die dynamischen Experimente geben bisher keine eindeutige Antwort auf die Frage, ob ein Phasenübergang vorliegt oder nicht. Die mittels des Mößbaureffekts gemessene Hyperfeinaufspaltung der nuklearen Zeeman-Komponenten in AuFe kann sehr gut durch eine Brillouin-Funktion beschrieben werden /12/. Myonen-Depolarisierungsexperimente, bei denen polarisierte μ^+-Teilchen in das Spinglas eingeschossen werden und dort Spinpräzessionen um die Richtung des effektiven Feldes (= Führungsfeld plus inneres Feld) ausführen, zeigen ebenfalls das nichtstetige Auftreten eines inneren Feldes an /13/. Kernresonanzmessungen zeigen beim Durchgang durch die Spinglastemperatur T_f eine stetige Veränderung von Linienbreite, Signalintensität, Relaxationszeit und Spin-Echo-Zerfallszeit /14/. Inelastische Neutronenstreuexperimente /15/ geben ebenfalls kein eindeutiges Ergebnis: Die aus der quasielastischen Streuung berechnete Suszeptibilität zeigt ein scharfes Maximum für kleine Q, jedoch liegt die Maximumtemperatur hier wesentlich über dem T_f aus der Messung der AC-Suszeptibilität und ist zudem Q-abhängig derart, daß die Maximumtemperatur mit wachsendem Q abnimmt. Es konnte gezeigt werden, daß die Q-Abhängigkeit von T_f einem scharfen Phasenübergang nicht widerspricht, wenn man räumliche Korrelationen im EA-Ordnungsparameter (siehe Kap.

IIb) zuläßt /16/.

Die dynamischen Experimente lieferten aber vermutlich den Schlüssel zum Verständnis des Spinglasverhaltens, denn es scheint sich herauszukristallisieren, daß die Zeitskala, auf der das Experiment abläuft, eine wesentliche Rolle spielt und makroskopische Relaxationszeiten der Spins die Meßergebnisse verfälschen können /17/.

b) Theoretische Ansätze zur Beschreibung des Spinglaszustandes

Die zum Teil kontroversen experimentellen Ergebnisse haben Anlaß zu sehr vielen theoretischen Arbeiten gegeben, von denen nur die wesentlichsten im folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Edwards-Anderson-Modell

Edwards und Anderson /18/ nahmen an, daß trotz des Fehlens von Fernordnung ein Grundzustand des Spinsystems existiert. Dieser Grundzustand ist charakterisiert durch definierte Richtungen der einzelnen Spins, auch wenn diese Richtungen statistisch verteilt sind. Bei der kritischen Temperatur, der sogenannten Spinglastemperatur T_f, verspüren die Spins die Existenz dieses Grundzustandes und ordnen entlang der jeweiligen lokalen leichten Richtung, was zu der Spitze in der Suszeptibilität führt.

Dieses Problem hat Ähnlichkeit mit der Gelbildung in Polymeren. Wenn sich eine Lösung von sehr langen Molekülen verdichtet, wird irgendwann eine kritische Dichte erreicht, bei der die Beweglichkeit der Moleküle drastisch eingeschränkt wird und das System geliert. Ein solches Molekül hat zwar immer noch eine statistische Orientierung, wenn man es aber zu einem späteren Zeitpunkt betrachtet, ist diese Orientierung immer noch die gleiche.

Auf das Spinsystem übertragen bedeutet dies: Der Ensemble-Mittelwert der Magnetisierung ist Null, d.h. $\langle \underline{S}_i \rangle = 0$, das System ist weder ferro- noch antiferromagnetisch. Jedoch ist die Selbstkorrelation von Null verschieden:

$$q = \lim_{t\to\infty} \langle \underline{S}_i(0) \cdot \underline{S}_i(t) \rangle \neq 0 \qquad \text{(II.2)}$$

d.h. wenn sich ein Spin $\underline{S}_i$ zur Zeit t = 0 in einer bestimmten Orientierung befindet, so gibt es eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit dafür, daß er nach einer sehr langen Zeit t immer noch diese Orientierung besitzt.

Edwards und Anderson behandelten das Problem in Molekularfeldnäherung, wobei sie ein klassisches Heisenberg-Modell mit statistisch verteilten Austauschintegralen zugrundelegten und alle Korrelationen zwischen verschiedenen Spins vernachlässigten. Zur Berechnung der freien Energie wendeten sie den sogenannten „Replica-Trick" an

$$-\frac{F}{k_B T} = \ln(Z) = \lim_{m\to 0}\{(\langle Z^m \rangle - 1)/m\} \qquad \text{(II.3)}$$

wodurch die auftretenden Funktionalintegrale lösbar wurden. Sie stellten fest, daß die Größe q oberhalb T_f verschwindet und zu Unstetigkeiten in den Ableitungen sowohl von Suszeptibilität als auch spezifischer Wärme bei T_f führt. Die Lösung der selbstkonsistenten Gleichung für q im Grenzfall T→0 lieferte zudem $C_V(T=0) = k_B$ im Widerspruch zum dritten Hauptsatz der Thermodynamik.

Fischers quantenmechanische Erweiterung des EA-Modells

Die klassische EA-Theorie wurde von Fischer /19/ auf quantenmechanischer Ebene angewandt, wobei er die freie Energie mit den Eigenzuständen eines Spinsystems mit gauss-verteilten Austauschintegralen berechnete. Seine Resultate brachten eine wesentliche Verbesserung der Beschreibung des Tieftemperaturbereichs: Die spezifische Wärme geht für T→0 proportional T gegen Null, und die Suszeptibilität fällt unterhalb T_f steiler ab, während sie im klassischen EA-Modell im unteren Limes eine waagrechte Tangente hat. Leider wird auch die Anomalie der spezifischen Wärme schärfer als im klassischen Modell, in offensichtlichem Gegensatz zum Experiment.

Monte-Carlo-Rechnungen von Binder und Mitarbeitern /20/

Die Diskrepanzen zwischen dem EA-Modell und den Experimenten können zwei Ursachen haben:

i) Das EA-Modell enthält nicht die wesentlichen Merkmale des realen Spinglases.

ii) Das EA-Modell ist anwendbar, jedoch ist die Molekularfeldnäherung nicht angebracht, da sie die Fluktuationen des Ordnungsparameters nicht berücksichtigt.

Um dieses Problem näher zu untersuchen, führten Binder und Mitarbeiter Monte-Carlo-Rechnungen an einem Ising (S=1/2)-Spinglas mit Wechselwirkungen nur zwischen nächsten Nachbarn durch. Dazu verteilten sie auf einem quadratischen Gitter mittels Zufallszahlen Austauschintegrale mit der Verteilungsfunktion

$$P(J_{ij}) \simeq \exp\{-J_{ij}^2/2(\Delta J)^2\} \qquad \text{(II.4)}$$

Diesen Anfangszustand ließen sie nach einer Glauber-Gleichung für die Wahrscheinlichkeitsfunktion $\Phi(\sigma_1,.....,\sigma_N,t)$ (zur Zeit t befindet sich das System im Zustand $\{\sigma_1,....,\sigma_N\}$) sich entwickeln

$$\frac{d}{dt}\,\Phi(\sigma_1,.....,\sigma_N,t) =$$

$$- \sum_i W(\sigma_i \to -\sigma_i)\cdot\Phi\,(.....,\sigma_i,.....) \qquad \text{(II.5)}$$

$$+ \sum_i W(-\sigma_i \to \sigma_i)\cdot\Phi\,(.....,-\sigma_i,....)$$

mit den Obergangswahrscheinlichkeiten (τ = beliebige Relaxationsrate)

$$W = 1/\tau \qquad \text{falls} \quad E<0$$
$$W = 1/\tau \cdot \exp\{-\Delta E/k_B T\} \qquad \text{falls} \quad E\geq 0 \qquad \text{(II.6)}$$

Das bedeutet: Falls die mit dem Spinflip verknüpfte Energieänderung ΔE negativ ist, wird dieser immer ausgeführt. Ist ΔE positiv, so ist W durch den Boltzmann-Faktor gegeben. Diese Nebenbedingung erfüllt das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts und stellt sicher, daß für $t\to\infty$ ein thermisches Gleichgewicht erreicht wird.

Suszeptibilität und spezifische Wärme wurden dann aus den Fluktuationen der Magnetisierung bzw. der Energie des Systems, das durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = -1/2 \sum_{i,j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j - \mu_B H \sum_i \sigma_i \qquad \text{(II.7)}$$

beschrieben wird, berechnet. Es ergab sich eine qualitative Übereinstimmung mit den Experimenten: Die Diskontinuität in der spezifischen Wärme trat nicht mehr auf. Der ebenfalls berechnete Ordnungsparameter $q = \langle\sigma_i(0)\cdot\sigma_i(t)\rangle$ relaxiert zumindest für hohe Temperaturen ungefähr exponentiell gegen Null. Für tiefe Temperaturen konnten jedoch keine eindeutigen Aussagen gemacht werden, da im Verhältnis zu der dann sehr großen Relaxationszeit zu wenige Monte-Carlo-Steps pro Spin (MCS) durchgeführt wurden.

Monte-Carlo-Rechnungen von Bray und Mitarbeitern /21/

Bray et al. führten die Binderschen Rechnungen weiter, indem sie den Bereich der „Beobachtungszeit" um mehr als das Zehnfache ausdehnten, also mehr als zehnmal so viele MCS berechneten. Sie erhalten bezüglich der Qualität von Suszeptibilität und spezifischer Wärme analoge Resultate. Ein bemerkenswertes zusätzliches Ergebnis ist aber, daß die Maximumtemperatur abnimmt, je mehr MCS durchgeführt werden und daß die

Suszeptibilität im Maximum exakt auf der Kurve $1/k_BT$ liegt, während die spezifische Wärme oberhalb einer kritischen Grenze praktisch nicht von der Zahl der MCS abhängt.

Dieses Verhalten ist nicht konsistent mit der Existenz einer definierten Einfriertemperatur T_f. Die Autoren erwarten vielmehr, daß die $\chi(T)$-Kurve bis T=0 einem Curie-Gesetz folgen wird, wenn man im Grenzfall beliebig lange rechnet. Da im EA-Modell

$$\chi(T) = \{1-q(T)\}/k_BT \qquad \text{(II.8)}$$

ist, wäre dies dem Verschwinden des EA-Ordnungsparameters q im ganzen Temperaturbereich äquivalent.

„Frustration"

Von Toulouse /22/ wurde der Begriff „Frustration" in die Spinglastheorie eingeführt, um Spingläser auf topologischer Ebene beschreiben zu können. Man versteht darunter die Eigenschaft zweier Spins, „falsch" bezüglich ihrer gegenseitigen Kopplung zu stehen. Dies kann an einem einfachen Beispiel erläutert werden: Auf den vier Ecken eines Quadrats soll je ein Ising-Spin so angeordnet werden, daß die Energie des Systems minimal ist. Für den Fall, daß nur nächste Nachbarn wechselwirken und diese Wechselwirkungen alle dasselbe Vorzeichen haben, ist dies trivial, man erhält eine ferro- oder antiferromagnetische Ordnung (Abb.2a,b). Hat eine Wechselwirkung ein anderes Vorzeichen als die restlichen drei, so frustriert der Zustand minimaler Energie eine Bindung (Abb.2c). Haben je zwei Wechselwirkungen das gleiche Vorzeichen, ist wieder ein Grundzustand ohne Frustration konstruierbar (Abb.2d,e). Man kann diesen Tatbestand durch die „Frustationsfunktion"

$$\Phi = \prod_{(c)} \mathrm{sgn}(J_{ij}) \qquad \text{(II.9)}$$

beschreiben: Ist $\Phi = +1$, können alle Spins ohne Frustration entlang des Weges (c) angeordnet werden; im Falle $\Phi = -1$ ist dies nicht möglich.

Toulouse gibt selbst keine Deutung des Spinglaszustandes im Rahmen der Frustrationstheorie. Jedoch haben andere Autoren offensichtlich erste Resultate erzielt. Kinzel und Fischer /23/ entwickelten eine verallgemeinerte Molekularfeldtheorie des Spinglases, das die Korrelationen zwischen Spins und ihren Wechselwirkungen (also auch Frustration) berücksichtigt, und Kinzel /24/ konnte zeigen, daß ein reales Spinglas zwischen den Grenzfällen verschwindender und maximaler Frustration liegt.

Kirkpatrick /25/ berechnete die Zustandssumme als Funktion der Frustration auf quadratischen, kubischen und hyperkubischen Gittern und konnte die Zustandssumme als Spur eines Produkts zweier Matrizen darstellen, von denen die erste die Stärke der Wechselwirkungen enthält und die zweite lediglich von der Zahl der frustrierten Bindungen abhängt. Das bedeutet, daß die Thermodynamik des Systems nicht von Details der strukturellen Anordnung der frustrierten Bindungen abhängt. Es ist deshalb denkbar, daß man mit Hilfe des Begriffs „Frustration" die Thermodynamik von fehlgeordneten Spinsystemen universell formulieren kann.

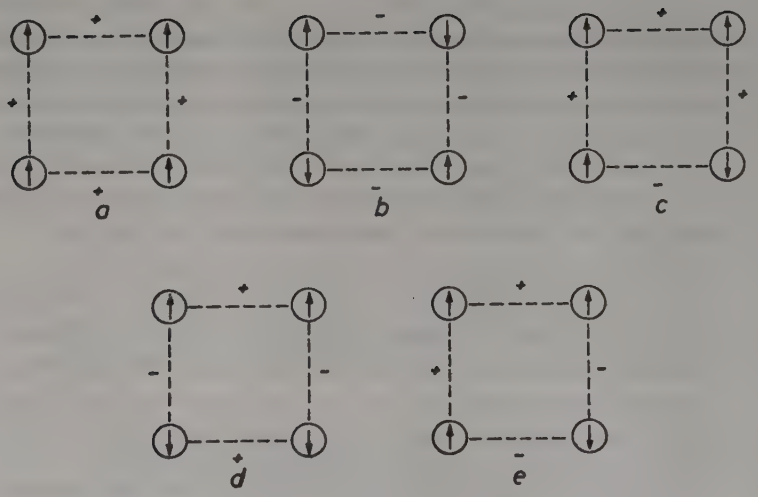

Abb.2. Zur Veranschaulichung des Begriffs „Frustration": Ist das Produkt aller Wechselwirkungskonstanten positiv, so kann eine Struktur aufgebaut werden, die die Vorzeichen aller Wechselwirkungen berücksichtigt (a,b,d,e). Ist das Produkt negativ, so wird eine Wechselwirkung „frustriert" (c).

III. Makroskopische magnetische Eigenschaften der Mangan-Aluminiumsilikat-Gläser

Von Verhelst et al. /6/ wurde die magnetische Suszeptibilität von mehreren Mangan-Aluminiumsilikat-Gläsern erstmals gemessen. Oberhalb 50 K zeigen diese Gläser ein Curie-Weiss-Verhalten mit großen negativen paramagnetischen Curie-Temperaturen, woraus auf die Existenz starker antiferromagnetischer Austauschwechselwirkungen geschlossen werden kann. Unterhalb 50 K weicht die Suszeptibilität vom Curie-Weiss-Gesetz ab, und unterhalb 10 K treten scharfe Anomalien auf (Abb.3).

Renard et al. /26/ führten zusätzlich Messungen der Suszeptibilität in einem angelegten Magnetfeld durch. Dabei wurde festgestellt, daß die Peaks durch Anlegen eines Feldes von wenigen hundert Oersted abgerundet wurden und ihre Höhen mit wachsendem Feld abnahmen (Abb.4). Die Nullfeldmessungen stimmen qualitativ mit den früheren Ergebnissen von Verhelst et al. überein, jedoch sind die beobachteten Werte der Peaklagen und Curie-Konstanten nur halb so groß wie die dort angegebenen. Dies ist ein Hinweis, daß die Präparationstechnik die magnetischen Eigenschaften des Glases stark beeinflussen kann, denn wegen der starken Abhängigkeit des direkten Austauschs vom Abstand und des Superaustauschs vom Bindungswinkel können bereits geringfügige strukturelle Verschiebungen starke Änderungen des Austauschintegrals hervorrufen.

Von Kline et al. /7/ durchgeführte Messungen der spezifischen Wärme zeigen keine Singularität. Es ist lediglich ein nahezu lineares Anwachsen der spezifischen Wärme mit zunehmender Temperatur zu beobachten, dem sich im Temperaturbereich von etwa 1 bis 7 K ein flacher Rücken überlagert. Oberhalb 15 K macht sich ein Gitterbeitrag proportional T^3 bemerkbar (Abb.5). Zur Beschreibung der spezifischen Wärme wurde eine Funktion

$$C = \alpha T + \beta T^{3/2} + \gamma T^3 + C_{ex} \qquad \text{(III.1)}$$

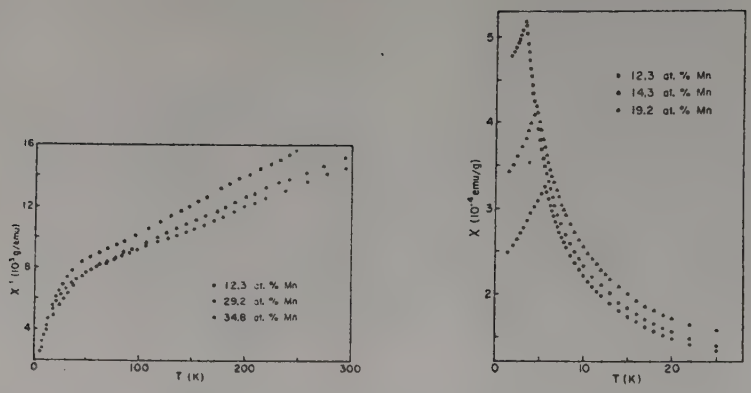

Abb.3. AC-Suszeptibilität von Mangan-Aluminiumsilikat-Gläsern (nach Verhelst et al. /6/)

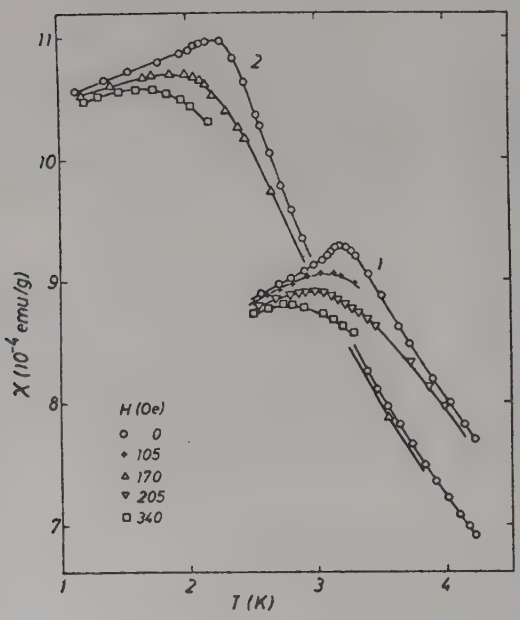

Abb.4. AC-Suszeptibilität von Mn50 (1) und Mn40 (2) (nach Renard et al. /26/)

vorgeschlagen. Der lineare Term wurde dabei auf eine Verteilungsfunktion der Anisotropieenergien der Monodomänen zurückgeführt und der $T^{3/2}$-Term durch Spinwellen erklärt. C_{ex} ("excess specific heat") steht für den Ordnungsanteil der spezifischen Wärme. Diese Interpretation ist jedoch nicht über jeden Zweifel erhaben, denn Lasjaunias et al. /27/ fanden einen linearen Anteil auch bei nichtmagnetischen Gläsern, und ein Hinweis auf die postulierten Spinwellenanregungen ist bei den weiter unten beschriebenen inelastischen Neutronenstreuexperimenten nicht zu finden.

Die remanente Magnetisierung, die von Renard et al. /26/ durch Faraday-Rotation gemessen wurde, ist zeitabhängig und wird für Zeiten zwischen 3 und 10^4 sec durch ein Logarithmus-Gesetz wiedergegeben.

Die oben beschriebenen Experimente waren bereits früher von Canella und Mydosh /9/, Souletie und Tournier /28/ und Guy /29/ an metallischen Spingläsern mit qualitativ gleichen Resultaten durchgeführt worden. Man kann deshalb die Mangan-Aluminiumsilikat-Gläser als amorphe Spingläser bezeichnen. Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuung werden weitere Ähnlichkeiten aufzeigen.

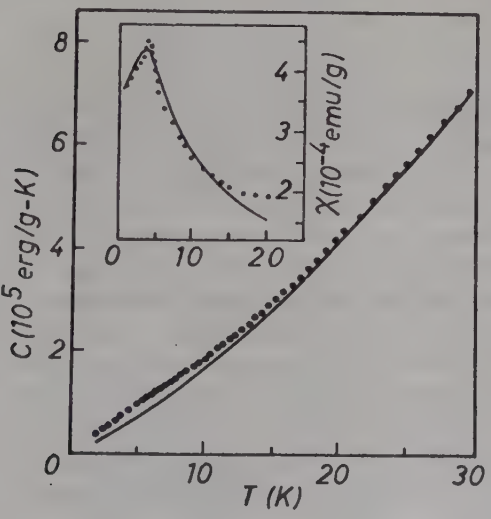

Abb.5.
Spezifische Wärme von amorphem $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (nach Kline et al. /77/)

IV. Neutronenstreuung an strukturell ungeordneten Spinsystemen

Definiert man Energie- und Impulsübertrag des Neutrons auf das Streuzentrum als

$$\hbar\omega = E_o - E_f = \frac{\hbar^2}{2m_N}(k_o^2 - k_f^2)$$
$$\hbar\underline{Q} = \hbar(\underline{k}_o - \underline{k}_f) \qquad \text{(IV.1)}$$

so ist der Streuquerschnitt eines Systems von identischen Spins /30/

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \mathcal{A}(\underline{k}_o,\underline{k}_f) \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta)\, \mathcal{S}^{\alpha\beta}(\underline{Q},\omega) \qquad \text{(IV.2)}$$

mit

$$\mathcal{A}(\underline{k}_o,\underline{k}_f) = (r_o\gamma)^2 \frac{k_f}{k_o} |f(\underline{Q})|^2 \qquad \text{(IV.3)}$$

$\underline{k}_o$ und $\underline{k}_f$ sind die Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Neutronen, $r_o = e^2/mc^2$ ist der klassische Elektronenradius, $\gamma = 1.91$ das gyromagnetische Verhältnis des Neutrons. $f(\underline{Q})$ bezeichnet den Formfaktor der an dem Streuprozeß beteiligten Elektronen, $\hat{Q}_\alpha$ ist die α-Komponente eines Einheitsvektors parallel $\underline{Q}$, und der Faktor $(\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta)$ trägt der Tatsache Rechnung, daß das Neutron beim Streuprozeß nur die Spinkomponente $S^\perp$ „sieht", die senkrecht zum Impulsübertrag $\hbar\underline{Q}$ steht. $\mathcal{S}^{\alpha\beta}(\underline{Q},\omega)$ wird als Streugesetz oder auch inelastischer Strukturfaktor bezeichnet und ist gegeben durch

$$\mathcal{S}^{\alpha\beta}(\underline{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\underline{r}_{ij}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(\underline{Q}\underline{r}_{ij} - \omega t)\} \langle S^\alpha_{\underline{r}_i}(0) S^\beta_{\underline{r}_j}(t)\rangle dt \qquad \text{(IV.4)}$$

die Raum-Zeit-Fouriertransformierte der Spinkorrelationsfunktion, wobei die Summe über alle Abstandsvektoren $\underline{r}_{ij} = \underline{r}_i - \underline{r}_j$ läuft. Für Spinsysteme mit ausschließlich Austauschkopplung (andere werden in dieser Arbeit nicht betrachtet) ist S^{ζ}_{total} (ζ = Quantisierungsrichtung) eine Konstante der Bewegung. In diesem Fall ändern die Shiftoperatoren S^+ und S^- die ζ-Komponente des Gesamtspins um plus oder minus eine Einheit, und alle Erwartungswerte $\langle S^+S^+\rangle$, $\langle S^-S^-\rangle$ und $\langle S^{\pm}S^{\zeta}\rangle$ müssen deshalb verschwinden. Dann gilt /30/

$$\langle \underline{S}^{\eta}_{\underline{r}_i} \underline{S}^{\zeta}_{\underline{r}_j} \rangle = 0, \quad \langle \underline{S}^{\xi}_{\underline{r}_i} \underline{S}^{\eta}_{\underline{r}_j} \rangle = - \langle \underline{S}^{\eta}_{\underline{r}_i} \underline{S}^{\xi}_{\underline{r}_j} \rangle \qquad (IV.5)$$

so daß sich für Systeme mit ausschließlich Austauschkopplung (IV.2) zu

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \mathcal{A}(\underline{k}_o, \underline{k}_f) \sum_{\alpha} (1 - \hat{Q}^2_{\alpha}) \mathcal{S}^{\alpha\alpha}(\underline{Q}, \omega) \qquad (IV.6)$$

vereinfacht.

Zunächst soll nun der über die Energie integrierte Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ ermittelt werden, der bei einem Diffraktionsexperiment (näherungsweise) gemessen wird und die Fouriertransformierte der räumlichen Spinanordnung darstellt. Dazu wird (IV.6) über ω integriert, und man erhält in der quasistatischen Näherung ($k_o \approx k_f$)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \mathcal{A}(\underline{Q}) \sum_{i,j} \langle \underline{S}^{\perp}_i \cdot \underline{S}^{\perp}_j \rangle \exp(i\underline{Q}\underline{r}_{ij}) \qquad (IV.7)$$

mit $\mathcal{A}(\underline{Q}) = \mathcal{A}(\underline{k}_o, \underline{k}_o)$. $\underline{S}^{\perp}_i$ bezeichnet die Komponente des Spins am Ort $\underline{r}_i$ senkrecht zu $\underline{Q}$ zur Zeit $t = 0$. Um $d\sigma/d\Omega$ für einen isotropen Speromagneten zu berechnen, muß (IV.7) über alle

Orientierungen von $\underline{S}_i$ und $\underline{S}_j$ relativ zum Abstandsvektor $\underline{r}_{ij}$ gemittelt werden, und außerdem ist zu berücksichtigen, daß $\underline{r}_{jj}$ alle Orientierungen bezüglich $\underline{Q}$ annehmen kann (Abb.6). Dieser Mittelwert wurde von Blech und Averbach berechnet /31/:

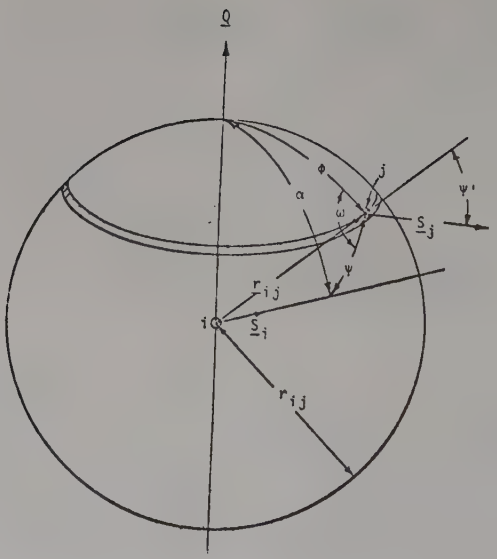

Abb.6. Geometrische Beziehungen zur Berechnung des differentiellen Neutronenstreuquerschnitts. Gemittelt wird über ω und Φ (nach Blech und Averbach /31/).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \mathcal{A}(Q)\,\{\frac{2}{3}S(S+1) + \sum_{i=1}^{N} c_i(a_i\frac{\sin QR_i}{QR_i} + b_i\{\frac{\sin QR_i}{(QR_i)^3} - \frac{\cos QR_i}{(QR_i)^2}\})\} \qquad \text{(IV.8)}$$

Bei der Berechnung dieses Mittelwertes nahmen sie an, daß jedes magnetische Ion mit N magnetischen Schalen vom Radius R_i korreliert ist, wobei sich c_i magnetische Ionen in der i-ten Schale befinden. a_i und b_i sind die Korrelationskoeffizienten dieser Schale:

$$a_i = \langle \underline{S}_o^y \cdot \underline{S}_i^y \rangle_i$$
$$b_i = 2\langle \underline{S}_o^x \cdot \underline{S}_i^x \rangle_i - \langle \underline{S}_o^y \cdot \underline{S}_i^y \rangle_i \qquad \text{(IV.9)}$$

Dabei wird mit $\underline{S}^x$ die Spinkomponente parallel zum Abstandsvektor und mit $\underline{S}^y$ die Komponente senkrecht dazu bezeichnet. $\underline{S}_o$ ist ein beliebiger Referenzspin und $\langle \underline{S}_o^\alpha \cdot \underline{S}_i^\alpha \rangle_i$ ist die über die i-te Schale gemittelte Korrelation der α-Komponente an den Referenzspin. Für den Fall einer isotropen Korrelation erhalten wir $\langle \underline{S}_o^y \cdot \underline{S}_i^y \rangle_i = 2\langle \underline{S}_o^x \cdot \underline{S}_i^x \rangle_i$.

Dieses Schalenmodell ist exakt, wenn die Spins auf einem kristallinen Gitter angeordnet sind. Für Spins auf einem amorphen „Gitter" beinhaltet es die Substitution der radialen Dichtefunktion g(r) durch eine Summe von Deltafunktionen $\delta(r-R_i)$.

Aus Gleichung (IV.8) ist ersichtlich, daß die magnetische Nahordnung den magnetischen differentiellen Streuquerschnitt eines Paramagneten, der durch den magnetischen Formfaktor gegeben ist, moduliert. Wenn die Spinkorrelationen keine bevorzugte Richtung haben (was gleichbedeutend ist mit $b_i=0$), ergibt sich für $d\sigma/d\Omega$ ein Ausdruck analog zur Streuung an unmagnetischen amorphen Festkörpern und Flüssigkeiten oder an Gasen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \mathcal{A}(Q)\ \{\frac{2}{3}S(S+1) + \sum_{i=1}^{N} c_i a_i \frac{\sin QR_i}{QR_i}\} \qquad \text{(IV.10)}$$

Da jedoch zumindest durch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung immer eine Anisotropie in das Spinsystem eingeführt wird (d.h. $b_i \neq 0$), ist (IV.10) nur eine grobe Näherung und nur erlaubt für große Q.

Die einzige Voraussetzung, die bei der Ableitung von (IV.8) gemacht wurde, war die Annahme einer isotropen Verteilung der Spinrichtungen. Für einen amorphen Ferromagneten ist (IV.8) nicht anwendbar. Ein analoger Zusammenhang läßt sich jedoch leicht ableiten, wenn man die Streugeometrie so wählt, daß die Momente senkrecht zur Streuebene stehen. Man braucht dann nur das Produkt $\underline{Q}\cdot\underline{r}_{ij}$ in (IV.7) über alle relativen Orientierungen zu mitteln und erhält

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \mathcal{A}(Q)S(S+1)\ \{1 + \sum_{i=1}^{N} c_i \frac{\langle \underline{S}_o \cdot \underline{S}_i \rangle_i}{S(S+1)} \cdot \frac{\sin QR_i}{QR_i}\} \qquad \text{(IV.11)}$$

Aus (IV.4) bzw.(IV.6) kann ein Zusammenhang abgeleitet werden zwischen dem doppelt-differentiellen Streuquerschnitt, der statischen magnetischen Suszeptibilität χ des Spinsystems und einer Funktion $F(\underline{Q},\omega)$, die dessen Dynamik beschreibt /30/. Definiert man eine wellenlängenabhängige Suszeptibilität $\chi(\underline{Q})$ durch die Fouriertransformierte der lokalen Magnetisierung

$$\underline{M}(\underline{r}) = \sum_{\underline{r}'} \chi(\underline{r}-\underline{r}')\cdot\underline{H}(\underline{r}') \qquad \text{(IV.12)}$$

also

$$\underline{M}(\underline{Q}) = \chi(\underline{Q})\cdot\underline{H}(\underline{Q}) \qquad \text{(IV.13)}$$

so gilt für die Komponenten des Suszeptibilitätstensors

$$\chi^{\alpha\beta}(\underline{Q}) = g^2\mu_B^2 \{\underline{S}^{\alpha}(-\underline{Q}),\underline{S}^{\beta}(\underline{Q})\} \qquad \text{(IV.14)}$$

Dabei ist $\underline{S}^{\alpha}(\underline{Q})$ die Fouriertransformierte von $\underline{S}^{\alpha}_{\underline{r}}(0)$, und die geschweifte Klammer ist definiert durch

$$\{A,B\} = \int_0^{1/k_BT} (\langle e^{\lambda\mathcal{H}} A e^{-\lambda\mathcal{H}} B\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle)d\lambda \qquad \text{(IV.15)}$$

wenn $\mathcal{H}$ der Hamiltonoperator des Spinsystems ist. Gleichung (IV.14) ist also die Verallgemeinerung der thermodynamischen Beziehung

$$\chi = \frac{1}{Nk_BT} (\langle \underline{M}^2\rangle - \langle \underline{M}\rangle^2) \qquad \text{(IV.16)}$$

die für ein isotropes Medium bei $\underline{Q}=0$ gilt.

Betrachtet man den Ausdruck

$$\frac{\hbar\omega}{1-\exp(-\hbar\omega/k_BT)}\cdot\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t)\{\underline{S}^{\alpha}(-\underline{Q},0),\underline{S}^{\beta}(\underline{Q},t)\}dt \qquad \text{(IV.17)}$$

so liefert der zweite Term gemäß (IV.15)

$$-\delta(\omega)\langle \underline{S}^{\alpha}(\underline{Q})\rangle\langle \underline{S}^{\beta}(\underline{Q})\rangle \qquad \text{(IV.18)}$$

Das ist gerade der elastische Anteil $-\mathcal{S}^{\alpha\beta}_{\text{Bragg}}(\underline{Q},\omega)$ zum Streugesetz. Durch Anwendung allgemeiner quantenmechanischer und thermodynamischer Beziehungen kann gezeigt werden, daß der

erste Term in (IV.17) gleich dem totalen Streugesetz $\mathcal{S}^{\alpha\beta}(\underline{Q},\omega)$ ist /30/. Dies impliziert eine Relation zwischen dem inelastischen Streugesetz und der verallgemeinerten Suszeptibilität, denn die Integration von (IV.17) über ω liefert

$$\chi^{\alpha\beta}(\underline{Q}) = g^2\mu_B^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1-\exp(-\hbar\omega/kT)}{\hbar\omega} \{\mathcal{S}^{\alpha\beta}(\underline{Q},\omega) - \mathcal{S}^{\alpha\beta}_{Bragg}(\underline{Q},\omega)\} d\omega \qquad (IV.19)$$

Erweitert man das Integral in (IV.17) mit $\chi^{\alpha\beta}(\underline{Q})$ aus (IV.14), so ergibt sich schließlich

$$\mathcal{S}^{\alpha\beta}(\underline{Q},\omega) - \mathcal{S}^{\alpha\beta}_{Bragg}(\underline{Q},\omega) = \frac{\hbar\omega/k_BT}{1-\exp(-\hbar\omega/k_BT)} \cdot \chi^{\alpha\beta}(\underline{Q}) \cdot \frac{k_BT}{g^2\mu_B^2} \cdot F^{\alpha\beta}(\underline{Q},\omega) \qquad (IV.20)$$

Dabei ist

$$F^{\alpha\beta}(\underline{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) F^{\alpha\beta}(\underline{Q},t) dt$$
$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\omega t) \frac{\{\underline{S}^{\alpha}(-\underline{Q},0), \underline{S}^{\beta}(\underline{Q},t)\}}{\{\underline{S}^{\alpha}(-\underline{Q},0), \underline{S}^{\beta}(\underline{Q},0)\}} \qquad (IV.21)$$

also die Fouriertransformierte einer Funktion $F^{\alpha\beta}(\underline{Q},t)$, die die zeitliche Entwicklung, d.h. die Dynamik des Spinsystems beschreibt.

Wie man sieht, efüllt (IV.20) das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts

$$\frac{\mathcal{S}_{inel}(\underline{Q},\omega)}{\mathcal{S}_{inel}(\underline{Q},-\omega)} = \exp(\hbar\omega/k_BT) \qquad (IV.22)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeiten der Erzeugung und Vernichtung eines Anregungsquants unterliegen der Boltzmann-Statistik.

Gleichung (IV.20) stellt einen allgemeinen Zusammenhang her zwischen dem inelastischen Neutronenstreuquerschnitt und dem dynamischen Verhalten des Spinsystems. Für Spinwellenanregungen etwa ist

$$F(\underline{Q},t) = \cos\omega_{\underline{Q}}t \qquad \text{(IV.23)}$$

wobei $\omega_{\underline{Q}}$ die Dispersionsrelation darstellt. Das inelastische Spektrum besteht dann nach (IV.20) und (IV.21) aus zwei δ-funktionsartigen Peaks bei $\pm\omega_{\underline{Q}}$. Läßt sich die Spindynamik durch Relaxationsprozesse beschreiben

$$F(\underline{Q},t) = \exp(-|t|/\tau_{\underline{Q}}) \qquad \text{(IV.24)}$$

so zeigt das inelastische Spektrum eine Lorentz-artige quasielastische Verteilung

$$F(\underline{Q},\omega) = \frac{1}{\pi}\,\frac{\tau_{\underline{Q}}}{\omega^2\tau_{\underline{Q}}^2 + 1} \qquad \text{(IV.25)}$$

Spinwellen mit endlicher Lebensdauer (gedämpfte Spinwellen) ergeben Lorentz-verbreiterte Peaks bei $\pm\omega_{\underline{Q}}$.

V. Neutronenbeugungsexperimente

a) Probenherstellung

Ausgangsmaterialien für die Probenherstellung waren Al_2O_3, SiO_2 und MnO bzw. CaO, wobei die Oxide der zweiwertigen Metalle durch Erhitzen der Karbonate bei 800°C in einem Wasserstoffgasstrom bzw. bei 1000°C an Luft gewonnen wurden. Es wurden ein Glas der Grossularzusammensetzung $Al_2Ca_3Si_3O_{12}$ und zwei Gläser mit verschiedenen Mangan-Konzentrationen hergestellt. Die Einwaage zur Präparation der Mangan-Gläser bestand aus 10 mol% Al_2O_3, 40 mol% MnO und 50 mol% SiO_2 (Mn40), was etwa der Spessartinzusammensetzung entspricht, bzw. aus 10 mol% Al_2O_3, 50 mol% MnO und 40 mol% SiO_2 (Mn50), während zur Herstellung des Grossularglases die Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen wurden.

Die Mischung der Oxide wurde zuerst bei 900°C getempert und dann bei 1200°C in einem Graphittiegel geschmolzen. Anschließend wurde das Präparat innerhalb einer Minute durch Anblasen mit Formiergas auf 600°C abgeschreckt und während weiterer zehn Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Mangan-Gläser ergaben dunkelrote durchsichtige Zylinder von 15 mm Durchmesser und etwa 35 mm Höhe, das Grossularglas war milchig trüb und hatte eine graue Färbung, die vermutlich von winzigen Graphiteinschlüssen herrührte.

Alle Proben konnten ohne weitere Bearbeitung für die Neutronenstreuexperimente verwendet werden. Zum Testen der Glasqualität wurden am P14-Neutronenzweikreisdiffraktometer am FR2, Karlsruhe Neutronenbeugungsdiagramme bei Raumtemperatur gemessen. Für die Experimente wurden dann nur Glasproben verwendet, deren Spektren keine Braggreflexe zeigten, die also völlig frei von polykristallinen Einschlüssen waren.

Eine Übersicht über die verwendeten Proben und die daran durchgeführten Messungen ist in Tabelle I gegeben.

b) Experimentelles

Bei Beugungsexperimenten an amorphen Systemen sind keine Braggreflexe beobachtbar. Die Beugungsfigur entsteht vielmehr aus der Oberlagerung von partiellen Interferenzfunktionen, die durch Fouriertransformation aus den partiellen radialen Dichtefunktionen hervorgehen. Wegen des Fehlens der Translationssymmetrie sind diese Interferenzfunktionen keine δ-Funktionen, und man beobachtet für alle Werte des Impulsübertrags gestreute Intensität. Diese Intensität setzt sich bei Streuung von unpolarisierten Neutronen additiv zusammen aus einem Anteil, der von der Wechselwirkung der Neutronen mit den Atomkernen herrührt, und einem Anteil von der Wechselwirkung mit den ungepaarten Hüllenelektronen der magnetischen Ionen.

Bei den untersuchten Mangan-Aluminiumsilikat-Gläsern war das Verhältnis dieser beiden Anteile an der gestreuten Intensität etwa 4:1. Da zudem Änderungen der Spinstreuung gemessen werden mußten, war für die Beugungsexperimente eine sehr gute Zählstatistik unerläßlich. Es war deshalb erforderlich, die Diffraktionsmessungen am D1B-Diffraktometer am Hochflußreaktor des Instituts Max von Laue - Paul Langevin in Grenoble durchzuführen.

Das D1B-Diffraktometer (Skizze s. Abb.7) ist mit einer Multidetektoranordnung ausgestattet, die die simultane Messung des Spektrums über einen Streuwinkelbereich von 80^{o} in 400 Zellen, also in Winkelintervallen von 0.2^{o}, gestattet. Dadurch war es möglich, an einer nur 20 g schweren Probe vollständige Spektren mit guter Zählstatistik in weniger als einer Stunde zu messen.

Die Wellenlänge der einfallenden Neutronen betrug 2.397 Å. Zur Elimination höherer Ordnungen aus dem einfallenden Strahl wurde ein Filter aus pyrolytischem Graphit verwendet. Wegen der Lage des Instruments an einem Neutronenleiter und der guten Sekundärkollimation ist die instrumentelle Auflösung bei der Auswertung der Spektren vernachlässigbar.

Während der Tieftemperaturmessungen befand sich die Probe in einem Verdampferkryostaten, mit dem Temperaturen zwischen 1.9 und 300 K eingestellt werden konnten. Bei Temperaturen unter

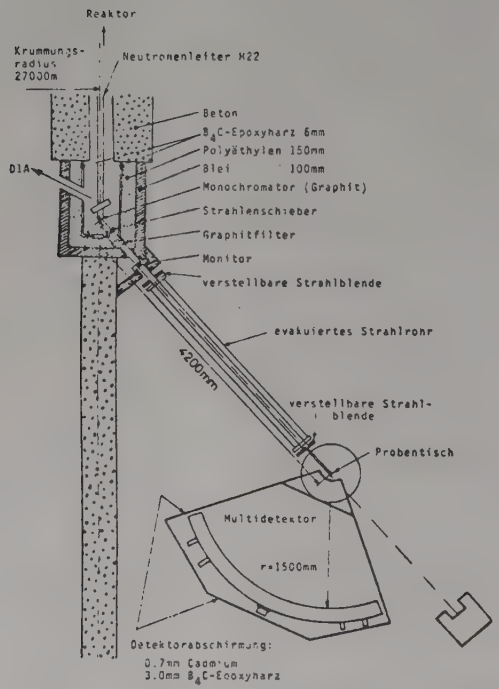

Abb.7. Prinzipskizze des Multidetektor-Neutronendiffraktometers D1B am Hochflußreaktor des Instituts Laue-Langevin in Grenoble

4.2 K mußte der Druck im Probenraum geringer gehalten werden als der Dampfdruck des flüssigen Heliums bei der jeweiligen Temperatur, da sonst das Austauschgas kondensiert wäre und wesentlich zur Streuung beigetragen hätte.

Bei einer Multidetektoranordnung ist es nicht möglich, zwischen Probe und Detektor Sollerkollimatoren einzubringen, da sonst Abschattungseffekte auftreten würden. Um Braggreflexe vom Kryostaten zu vermeiden, die wegen des großen Radius der Streukammern in verschiedenen Zellengruppen des Detektors auftreten würden, war der Primärstrahlfänger innerhalb des Kryostaten angebracht und die Streukammern samt Probenküvette aus Vanadium gearbeitet oder, falls dies nicht möglich war, so mit Cadmium-Blech verkleidet, daß die Kryostaten-Braggreflexe noch innerhalb des Kryostaten absorbiert wurden, ohne daß die an der Probe gestreute Intensität abgeschattet wurde /32/.

Temperaturen oberhalb Raumtemperatur wurden durch eine Aluminiumküvette mit Heizwicklung erreicht, wobei wegen des geringen Radius der Heizküvette die Braggreflexe vom Strahlein- und -austritt zusammenfielen und wegen der sehr guten instrumentellen Auflösung gut korrigiert werden konnten.

Die Temperaturmessung erfolgte mittels Siliziumdiode (Kryostat) und Thermoelement (Heizküvette), geregelt wurde die Temperatur mit einem PID-Regler.

c) Messungen ohne externes Magnetfeld

Von kristallinen Festkörpern ist bekannt, daß die thermische Bewegung die Intensität der Braggreflexe reduziert und einen diffusen Untergrund, die thermisch-diffuse Streuung (TDS), hervorruft. Ein solcher Effekt, der das Spektrum verändert, war auch bei den untersuchten Gläsern nicht von vornherein auszuschließen. Deshalb wurde zunächst die Temperaturabhängigkeit der Streuung an dem diamagnetischen Grossularglas $Al_2Ca_3Si_3O_{12}$ gemessen, wo ausschließlich die Neutron-Kern-Wechselwirkung die Streuung verursacht. Dabei stellte sich heraus, daß der Einfluß der thermischen Bewegung auf die

Streuung vernachlässigbar ist (Abb.8). Dies kann dadurch verstanden werden, daß der Streuprozeß eine Momentaufnahme der Struktur in den Fourierraum abbildet. Das Beugungsbild entsteht durch Mittelung über alle diese Momentaufnahmen, was bei kohärenten Gitterschwingungen zur TDS führt. Bei amorphen Strukturen liefert diese Mittelung jedoch gerade wieder die Momentaufnahme. Ein Unterschied in den Spektren kann deshalb nur durch das detaillierte Gleichgewicht bedingt werden, das Streuprozesse, bei denen das Neutron Energie gewinnt (Vernichtung eines Schwingungsquants), mit abnehmender Temperatur unwahrscheinlicher werden läßt. Ein solcher Effekt ist in der Tat am Grossularglas zu beobachten, denn bei tiefer Temperatur ist die gestreute Intensität geringfügig geringer als bei Raumtemperatur (Abb.8). Man kann diesem Effekt jedoch durch Berücksichtigung eines phänomenologischen Temperaturfaktors proportional Q^2 Rechnung tragen.

An den beiden Mangan-Aluminiumsilikat-Gläsern Mn40 und Mn50 wurde der differentielle Streuquerschnitt bei mehreren Temperaturen zwischen 1.9 und 700 K gemessen. Im Gegensatz zum Grossularglas wurden dabei charakteristische Änderungen im Spektrum beobachtet (Abb.9,10,11), die auf Änderungen der Spinkorrelationen zwischen den Mangan-Ionen zurückzuführen sind. Die Modulationsamplitude des Streuquerschnitts nimmt dabei mit abnehmender Temperatur kontinuierlich zu, die Spinkorrelationen werden größer. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß diese Änderungen bereits bei Temperaturen zwischen 700 und 560 K beobachtbar sind.

Die gestreute Intensität setzt sich aus drei Beiträgen zusammen: der Untergrundintensität I_B, der nuklearen Streuung I_N, die bei den Mangan-Aluminiumsilikatgläsern fast völlig kohärent ist, und der magnetischen Intensität I_M. Die Differenzspektren, von denen je eines in den Abb. 12 und 13 zu sehen ist, können unter folgenden Annahmen interpretiert werden:

(i) Bei 700 K ist I_M rein paramagnetischer Natur. Da die Änderungen im Spektrum zwischen 560 und 700 K sehr gering sind, hat diese Annahme sicher nur einen kleinen Fehler zur Folge.

(ii) I_N hängt von der Temperatur höchstens über einen

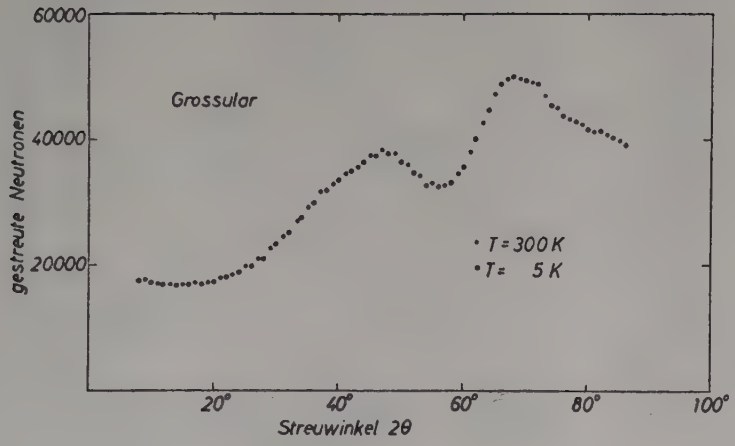

Abb.8. Neutronenbeugungsdiagramme des diamagnetischen Grossularglases $Al_2Ca_3Si_3O_{12}$ bei 5 und 300 K

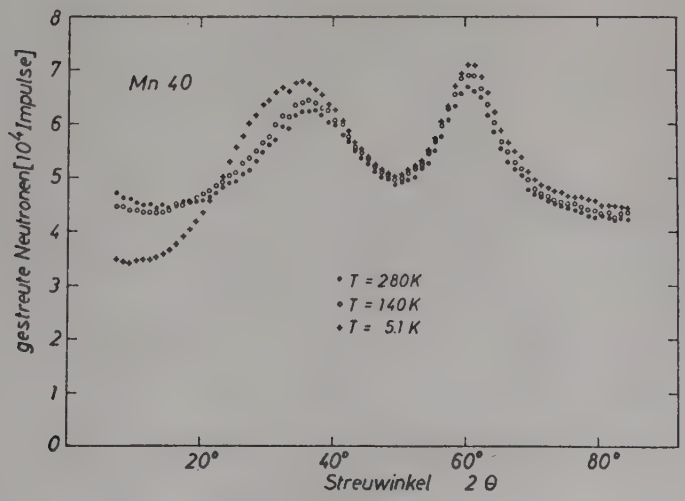

Abb.9. Neutronenbeugungsdiagramme von Mn40 unterhalb Raumtemperatur

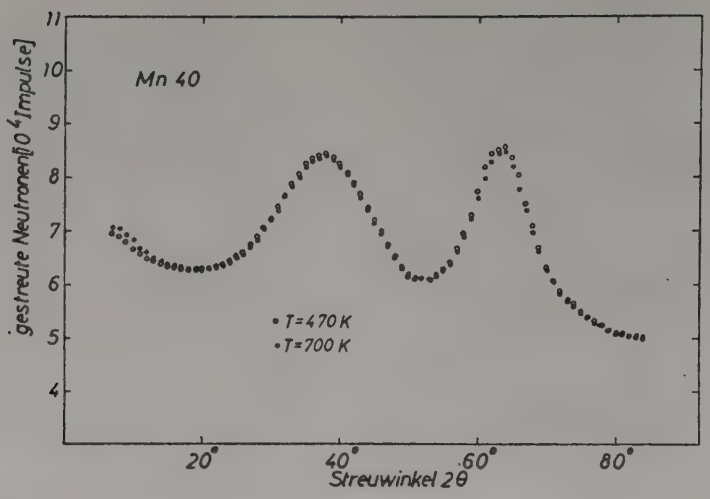

Abb.10. Neutronenbeugungsdiagramme von Mn40 oberhalb Raumtemperatur

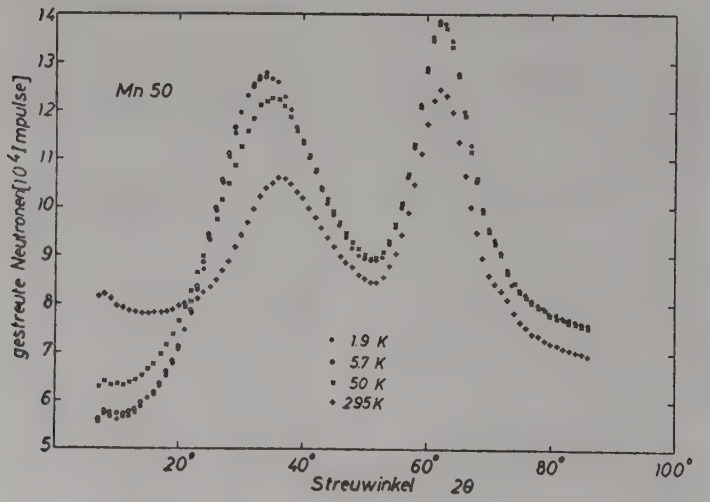

Abb.11. Neutronenbeugungsdiagramme von Mn50

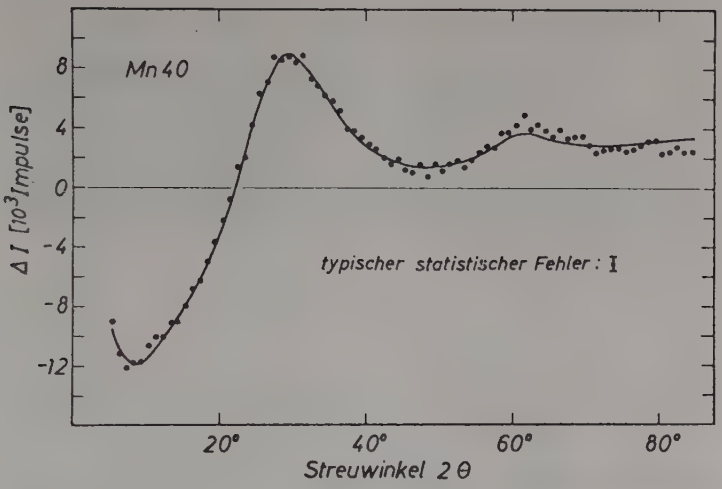

Abb.12. Differenz der Neutronenbeugungsdiagramme von Mn40 bei 5.1 und 700 K. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung an (V.6)

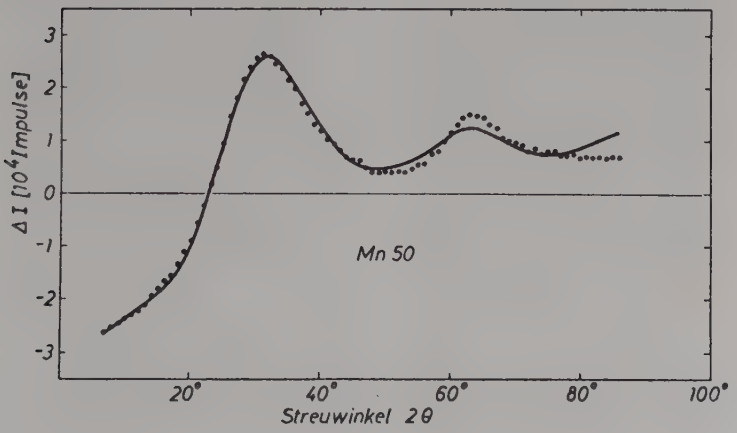

Abb.13. Differenz der Neutronenbeugungsdiagramme von Mn50 bei 1.9 und 700 K.

phänomenologischen Temperaturfaktor proportional Q^2 ab.

(iii) I_B ist temperaturunabhängig, denn die zum Untergrund beitragenden Komponenten des Kryostaten werden, bis auf den Probenraum, während der Messungen auf gleicher Temperatur gehalten, und der inkohärente Untergrund der Heizküvette ist vernachlässigbar.

Wir definieren

$$I_N = N \cdot \exp\{-2W(T)\}$$
$$I_M = Mf_M^2 \cdot \{1+K(T)\} \cdot \exp\{-2W(T)\} \qquad (V.1)$$

wobei N der nukleare Strukturfaktor ist und M für

$$M = \frac{2}{3} S(S+1) r_0^2 \gamma^2 \qquad (V.2)$$

(mit der Spinquantenzahl S=5/2 für Mn^{2+}) und f_M für den magnetischen Formfaktor stehen. Außerdem ist ein gemeinsamer Skalierungsfaktor in I_N und I_M enthalten zu denken, der diese auf die gemessenen Intensitäten skaliert, aber aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen wurde. Für die Differenzspektren (T_o=70OK) ergibt sich dann

$$I(T) - I(T_o) = (N+Mf_M^2)(\exp\{-2W(T)\}-\exp\{-2W(T_o)\}) + Mf_M^2 K(T) \exp\{-2W(T)\} \qquad (V.3)$$

Mit (V.1) und unter Berücksichtigung der Identität $I = I_N + I_M + I_B$ erhalten wir schließlich

$$I(T) - I(T_o) = (I(T_o) - I_B)\cdot(\exp\{-2W(T)+2W(T_o)\}-1) + Mf_M^2K(T)\exp\{-2W(T)\} \qquad (V.4)$$

In diesen Gleichungen werden die magnetischen Korrelationen durch K(T) beschrieben. Der Temperaturfaktor ist gegeben durch

$$W(T) = B(T)\frac{\sin^2\Theta}{\lambda^2} \qquad (V.5)$$

wobei B(T) als Parameter enthalten ist, da noch keine dem amorphen Zustand adäquate Definition existiert.

Man sieht den Einfluß der magnetischen Nahordnung sehr deutlich in Abb. 12 und 13. Die starke Reduktion der gestreuten Intensität bei Beugungswinkeln kleiner als 20^o zeigt eine starke antiferromagnetische Komponente in den Spinkorrelationsfunktionen an in Übereinstimmung mit den Suszeptibilitätsmessungen /6,26/. Der Anstieg in den Differenzspektren von Mn4O bei kleinen Impulsüberträgen ist auf ferromagnetische Spinkorrelationen in größeren Abständen vom Aufion zurückzuführen.

Aus Flugzeitexperimenten an Mn4O, über die weiter unten berichtet wird, ist zu entnehmen, daß die quasistatische Näherung recht gut gilt, da die inelastischen Prozesse bei sehr kleinen Energieüberträgen liegen. Dann kann man K(T) durch Vergleich von (V.1) mit (IV.8) ermitteln:

$$K(T) = \frac{3}{2S(S+1)}\sum_{i=1}^{N} c_i\{\langle \underline{S}_o^y\cdot\underline{S}_i^y\rangle_i\frac{\sin QR_i}{QR_i} + (2\langle \underline{S}_o^x\cdot\underline{S}_i^x\rangle_i - \langle \underline{S}_o^y\cdot\underline{S}_i^y\rangle_i)\cdot(\frac{\sin QR_i}{(QR_i)^3} - \frac{\cos QR_i}{(QR_i)^2})\} \qquad (V.6)$$

Dieses K(T) kann nun an die Intensitätsdifferenz (V.4) ange-

paßt werden, um die Schalenparameter zu erhalten. In Abb. 12 und 13 ist jeweils die Anpassung an die Meßdaten mit drei magnetischen Schalen als durchgezogene Linie zu sehen.

Für die Anpassung wurde eine Least-Squares-Methode verwendet. Der Untergrund I_B wurde aus einer Leermessung mit leerem Probenbehälter unter Berücksichtigung der Probentransmission abgeschätzt. Die Schalenparameter sind in Tabelle II zusammengestellt. Wegen der Struktur der Gleichung (V.6) können die Korrelationsfunktionen nicht selbst ermittelt werden, sondern nur ihr Produkt mit der Populationszahl c_i der betreffenden Schale. Außerdem wurden die Streuquerschnitte nicht absolut gemessen. In Tabelle II ist deshalb ein Skalierungsfaktor enthalten, der den größten der Parameter a_i und b_i auf 1 normiert. Die Populationszahlen können aus der Dichte der Substanz und den ermittelten Schalenradien abgeschätzt werden. Aus der experimentell ermittelten Dichte $\rho \approx 3.25$ g/cm^3 und dem Molekulargewicht berechnet sich die Anzahl magnetischer Atome pro Volumen für MnO zu etwa $1.2 \cdot 10^{-2}$ $Mn^{2+}/Å^3$. Wenn man eine homogene Verteilung der Manganatome innerhalb des Volumens der ersten drei Schalen annimmt und die Atome auf diese Sphären entsprechend ihrer Oberfläche aufteilt, erhält man c_i = 3,11,31 (i = 1,2,3). Die numerischen Werte von a und b können dann verglichen werden, und es stellt sich heraus, daß die antiferromagnetische Kopplung der ersten Schale an das Aufion die dominierende Korrelation ist. Die zweite Schale ist ferromagnetisch an den Referenzspin gekoppelt, was zu dem bei MnO beobachtbaren Anstieg der Nahordnungsstreuung bei sehr kleinen Q-Werten führt (Abb.12). Die antiferromagnetische Kopplung der dritten Schale ist sehr klein im Vergleich zu den ersten beiden. Zudem zeigt ein linearer Hypothesentest /33/, daß diese Schale nur bei Temperaturen unter 50 K signifikant über der 0.5%-Schwelle ist, während die ersten beiden Schalen auch bei höheren Temperaturen noch definiert sind.

Man kann außerdem eine starke Anisotropie der Paarkorrelationen feststellen, was auf die bereits erwähnte Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Die magnetische Dipolenergie

Tabelle IIa: Parameter des Schalenmodells für Mn40

T(K)	A_1	B_1	r_1(Å)	A_2	B_2	r_2(Å)	A_3	B_3	r_3(Å)
5.1	0.12	-0.93	2.83	-0.56	1.00	5.17	-0.60	0.00	8.70
	2	4	2	8	5	3	9	5	18
10.8	0.09	-0.89	2.83	-0.53	0.95	5.16	-0.50	0.04	8.78
	3	4	2	9	6	4	10	5	25
16.0	0.10	-0.85	2.84	-0.58	0.91	5.15	-0.42	0.02	8.69
	3	4	3	8	6	4	10	5	28
20.0	0.08	-0.83	2.84	-0.56	0.86	5.14	-0.35	0.00	8.60
	3	4	3	8	6	4	10	5	33
37.0	0.08	-0.78	2.85	-0.50	0.71	5.11	-0.20	0.01	8.20
	3	4	3	8	6	5	9	5	51
55.0	0.06	-0.77	2.84	-0.29	0.45	5.12	-0.02	0.00	8.64
	5	7	3	16	11	9	19	10	53
87.0	0.09	-0.54	2.85	-0.33	0.26	5.07	-0.05	-0.06	8.88
	3	4	4	9	6	13	9	5	67
147.0	0.05	-0.50	2.89	0.00	-0.10	6.40	0.45	-0.07	9.05
	2	3	4	9	6	40	17	7	30
300.0	0.04	-0.21	2.93	0.02	-0.05	6.26	0.11	-0.03	9.94
	1	2	6	4	3	50	7	4	71
470.0	0.00	-0.08	2.90	-0.01	-0.03	5.91	0.09	-0.02	9.42
	1	2	11	4	3	56	5	3	70
560.0	0.01	-0.08	3.07	0.04	-0.05	6.09	0.09	-0.01	9.31
	1	2	13	4	3	38	6	3	64

Tabelle IIb: Parameter des Schalenmodells für Mn50

T(K)	A_1	B_1	r_1(Å)	A_2	B_2	r_2(Å)	A_3	B_3	r_3(Å)
1.9	0.51	-0.81	2.49	-0.51	1.00	5.12	-0.90	0.20	9.04
	2	3	3	6	5	3	9	5	12
5.7	0.52	-0.85	2.48	-0.47	0.95	5.12	-0.84	0.15	9.01
	2	3	2	6	5	3	9	5	13
10.4	0.49	-0.81	2.49	-0.48	0.92	5.12	-0.80	0.15	8.99
	2	3	2	6	5	3	9	5	13
15.0	0.49	-0.80	2.48	-0.46	0.87	5.11	-0.74	0.15	9.00
	2	3	3	6	5	3	9	5	15
20.0	0.48	-0.79	2.48	-0.44	0.83	5.11	-0.69	0.14	9.00
	2	3	3	6	5	3	9	5	15
37.0	0.31	-0.58	2.58	-0.48	0.66	5.05	-0.45	0.08	8.94
	1	2	3	5	3	3	6	3	17
50.0	0.45	-0.71	2.43	-0.36	0.57	5.10	-0.40	0.08	8.96
	2	3	3	6	5	5	9	5	26
90.0	0.43	-0.61	2.34	-0.20	0.50	5.12	-0.20	0.05	9.08
	2	3	4	6	5	9	9	5	51
145.0	0.40	-0.53	2.26	-0.04	0.12	5.17	-0.07	0.04	9.45
	2	3	5	6	4	21	9	5	105

$A_i = \langle S_o^x \cdot S_i^x \rangle_i \cdot e$

$B_i = \langle S_o^y \cdot S_i^y \rangle_i \cdot e$

e ist ein willkürlicher Normierungsfaktor, der die größte der Korrelationsfunktionen auf 1 skaliert. Unter den Parametern ist die jeweilige Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen angegeben.

$$E_{DD} = \frac{\underline{S}_o \cdot \underline{S}_i}{R_i^3} - 3\frac{(\underline{S}_o \cdot \underline{R}_i)(\underline{S}_i \cdot \underline{R}_i)}{R_i^5} \qquad (V.7)$$

ist im Falle antiferromagnetischer Einstellung minimal, wenn die Spins senkrecht zum Abstandsvektor orientiert sind.

Ein interessanter Gesichtspunkt, unter dem diese Experimente noch gesehen werden können, ist die Möglichkeit einer doch recht genauen Bestimmung von Atomabständen zwischen den magnetischen Ionen in einem amorphen Festkörper komplexer chemischer Zusammensetzung. Ein amorphes Mehrstoffsystem, bestehend aus N Komponenten, wird nämlich charakterisiert durch die sogenannte radiale Dichtefunktion (RDF) g(r), die sich als gewichtetes Mittel der partiellen Dichtefunktionen ergibt /34/

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} w_{ij} \rho_{ij}(r) \qquad (V.8)$$

mit $w_{ij} = c_i c_j f_i f_j / (\Sigma c_i f_i)^2$ (c_i = relative Häufigkeit der Atomsorte i mit Formfaktor bzw. Streulänge f_i). $\rho_{ij}(r)dr$ ist ein Maß für die Zahl der Atome der Sorte j, die sich in einer Kugelschale der Dicke dr im Abstand r vom Aufatom der Sorte i befinden. Die Struktur eines amorphen Systems ist dann bekannt, wenn es gelingt, alle Elemente der Matrix

$$P = \begin{pmatrix} \rho_{\alpha_1\alpha_1} & \rho_{\alpha_1\alpha_2} & \cdots\cdots\cdots & \rho_{\alpha_1\alpha_N} \\ \rho_{\alpha_2\alpha_1} & \rho_{\alpha_2\alpha_2} & \cdots\cdots\cdots & \rho_{\alpha_2\alpha_N} \\ \vdots & & & \\ \rho_{\alpha_N\alpha_1} & \rho_{\alpha_N\alpha_2} & \cdots\cdots\cdots & \rho_{\alpha_N\alpha_N} \end{pmatrix} \qquad (V.9)$$

zu bestimmen.

In einem konventionellen Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperiment wird die Interferenzfunktion I(Q) als Fouriertransformierte der RDF gemessen

$$I(Q) = 1 + \sum_{i,j} w_{ij} \int_0^\infty 4\pi r^2(\rho_{ij}(r)-\rho_o)\frac{\sin Qr}{Qr}dr \qquad (V.10)$$

d.h. es wird die gewichtete Summe aller Matrixelemente von P bestimmt. Deshalb kann man mit Fouriermethoden nur die Streuung monoatomarer Systeme analysieren, ohne zusätzliche Annahmen machen zu müssen. Ebenfalls eine Mittelung wird im EXAFS-Experiment (EXtended Absorption Fine Structure) /35/ durchgeführt: Man mißt dabei die Feinstruktur an der Röntgenabsorptionskante eines Elements. Diese kommt dadurch zustande, daß ein virtuelles Photoelektron an den Hüllen der umgebenden Atome gestreut wird und mit dem zu emittierenden Photoelektron interferiert, was zu einer Modulation des Einfangquerschnitts für die Röntgenstrahlung in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge führt. Beobachtet man nun an der Absorptionskante etwa des Elements α_1, so beobachtet man die Interferenzen auf Grund der Korrelationen $\alpha_1\alpha_i$ (i = 1,N), also die Summe der Elemente einer Zeile von P.

In neuester Zeit wurden zwei Möglichkeiten angegeben, um alle Elemente von P aus Beugungsexperimenten allein zu bestimmen: anomale Streuung von Röntgenstrahlen /36/ und Isotopenersatz bei Streuung von Neutronen /37/. Diese Methoden beruhen darauf, daß durch Änderung der experimentellen Bedingungen der Formfaktor für Streuung von Röntgenstrahlen (durch Änderung der Wellenlänge der einfallenden Strahlung im Bereich der Absorptionskante eines Elements der zu untersuchenden Substanz) und die Streulänge für Streuung von Neutronen (durch Verwendung verschiedener Isotope eines Elements) variiert werden können. Dies ergibt für jedes Experiment einen Satz w_{ij}, und wenn mindestens so viele verschiedene Experimente durchgeführt werden können wie die Matrix P unabhängige Elemente hat, sind die ρ_{ij} aus dem sich dann ergebenden Gleichungssystem im Prinzip bestimmbar.

Um ein einzelnes Element von P aus einem Streuexperiment zu bestimmen, muß man eine Atomsorte mit einer Markierung versehen, die zwar zur Streuung beiträgt, jedoch keine Möglichkeit der Interferenz mit den Beiträgen der nichtmarkierten Atomsorten bietet. Bei Verwendung von unpolarisierten Neutronen bietet sich dazu die magnetische Markierung an, da in diesem Fall keine Interferenz zwischen magnetischer und nuklearer Streuung auftritt[+)] und die magnetische Intensität aus der Temperaturabhängigkeit der Streuung von der nuklearen Intensität separiert werden kann. Falls es gelingen sollte, diamagnetische Atome in Gläsern gezielt durch paramagnetische Atome zu ersetzen, ohne daß die Struktur gestört wird (was etwa mittels Röntgenbeugung nachgeprüft werden könnte), bietet diese Methode eine weitere Möglichkeit eines tieferen Einblicks in die Struktur amorpher Festkörper.

Auf den ersten Blick mag es überraschen, daß die Mangan-Mangan-Paare im Glas Mn4O, dessen chemische Zusammensetzung ja der des Spessartins sehr ähnlich ist, einen geringeren Abstand haben als im kristallinen Spessartin (3.56 Å /4/). Silikatgläser werden jedoch (nach den heute allgemein akzeptierten geometrischen Argumenten) durch ein dreidimensionales verzerrtes Netzwerk von SiO_4-Tetraedern gebildet. Die kristallinen Silikatgranate gehören jedoch zur Klasse der Inselsilikate (Nesosilikate), die nur voneinander separierte Tetraeder enthalten. Damit diese SiO_4-Tetraeder ein Glas bilden können, müssen sie zumindest verkettet werden. Auf diese Weise entstehen Lücken, so daß andere Metallatome näher zusammenrücken können, als dies im Granatkristall möglich ist. Ebenso ist es

---

[+)] Die Verwendung von polarisierten Neutronen hat den Nachteil, daß ein Interferenzterm zwischen der magnetischen Streuung eines Atoms mit der nuklearen Streuung aller anderen Atome auftritt /38/, so daß wieder die Summe der Elemente einer Zeile von P gemessen wird. Nur bei binären Verbindungen einer unmagnetischen mit einer magnetischen Atomsorte, deren Momente in einem äußeren Magnetfeld ferromagnetisch ausgerichtet sind, können alle drei partiellen Interferenzfunktionen gemessen werden /39/.

verständlich, daß die Mangan-Mangan-Abstände in Mn50 (2.5 Å) kleiner sind als in Mn40 (2.8 Å), da die Mangan-Konzentration höher und die Silikat-Konzentration geringer ist.

Ein anderer Zugang zu dem Problem der Bestimmung von Spinkorrelationsfunktionen in Gläsern wurde von Wedgwood und Wright /40/ und Rhyne et al. /41/ bei der Interpretation der Differenzspektren von glasigem Fe_2O_3-P_2O_5 bzw. $TbFe_2$ angegeben. Bei der Interpretation wurde von Gleichung (IV.10) ausgegangen, die nur Terme proportional $\sin(QR_i)/(QR_i)$ berücksichtigt, und die Differenzspektren wurden in der üblichen Weise durch Fourier-Rücktransformation analysiert. Wie bereits erwähnt, ist dieses Vorgehen nur dann gerechtfertigt, wenn die Korrelationsfunktionen keine Vorzugsrichtung besitzen ($b_i = 0$). Die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung und auch, wie von Cochrane et al. /42/ gezeigt wurde, das „kristall"-elektrische Feld haben jedoch immer lokale Anisotropien zur Folge, weshalb die Annahme einer isotropen Korrelation, wie auch unsere Ergebnisse zeigen, nicht haltbar ist.

d) Messungen im externen Magnetfeld

Mit Hilfe eines supraleitenden Magnetkryostaten konnten Magnetfelder bis etwa 60 kOe senkrecht zur Beugungsebene erzeugt werden. Um kohärenten Untergrund zu vermeiden, wurden speziell geformte Cadmium-Bleche zwischen den Magnetspulen, die durch segmentierte Distanzstücke gehalten wurden, und an den Kryostatenwänden angebracht. Im Gegensatz zu dem bei den Nullfeldmessungen verwendeten Kryostat traten dabei zwei nichtzugängliche Streuwinkelbereiche von je etwa 5^o auf. Dieser Nachteil mußte allerdings in Kauf genommen werden, da ohne Abschirmung wegen der verschiedenen Materialien (Kryostatenfenster, Magnetdistanzstücke, Magnetspulen) und der großen Durchmesser zu viele Braggreflexe auftraten. Gemessen wurde bei 3 und 280 K und 0 und 60 kOe. Die Temperatur wurde mit einem Germanium-Widerstand gemessen, dessen Magnetfeldabhängigkeit vorher über den Dampfdruck des flüssigen Heliums kalibriert worden war.

An Mn40 war bei beiden Temperaturen keine signifikante Feld-

abhängigkeit festzustellen. Auch die Raumtemperaturspektren von MnSO zeigen keine Feldabhängigkeit, da die Korrelationen zwischen den Spins gering sind und feldinduzierte Änderungen der Spinanordnung somit nur schwache Effekte zur Folge haben. Auch eine Änderung des differentiellen Streuquerschnitts als Folge der Zeeman-Aufspaltung ist bei Raumtemperatur nicht zu erwarten /43/ ($g\mu_B H/k_B T = 0.067$). Ein schwacher Effekt ist jedoch bei 3 K zu beobachten, der in den Differenzspektren mit und ohne Feld deutlich wird (Abb.14) und in etwa als schwache Glättung des Differenzspektrums beschrieben werden kann.

Durch Anlegen eines starken Magnetfeldes an die Probe wird die gleichförmige Verteilung der Spinrichtungen gestört. Diese Störung ist definiert durch die Anisotropie des „kristall"-elektrischen Feldes, Austausch- und Dipol-Dipol-Wechselwirkung, Magnetfeldstärke und thermische Energie $k_B T$.

In einem amorphen Ising-System unterliegt jeder Spin einer starken lokalen Anisotropie, deren Richtung statistisch variiert und die jeweilige Spinrichtung festlegt. Wenn nun zwei Spins durch die Austauschwechselwirkung gekoppelt sind, so ist deren Paarkorrelationsfunktion $\langle \underline{S}_0 \cdot \underline{S}_1 \rangle_1 > 0$ (ferromagnetische Kopplung) oder < 0 (antiferromagnetische Kopplung). In einem Speromagneten liegen die Vektoren der Spinrichtungen gleichmäßig verteilt auf einer Kugeloberfläche (Abb.15). Wenn ein externes Magnetfeld angelegt wird, so wird dadurch die Richtung der leichten Achse nicht verändert. Die lokalen Molekularfelder werden jedoch derart modifiziert, daß für sehr starke Magnetfelder die antiferromagnetische Kopplung gebrochen wird und die Spins sich entlang der jeweiligen leichten Richtung mit positiver z-Komponente (z = Feldrichtung) orientieren. Die Momentvektoren bedecken nur noch die positive Hemisphäre, deren Achse mit der Feldrichtung zusammenfällt (Abb.15). In Analogie zu kristallinen Ising-Systemen nennen wir diesen Zustand die Spin-Flip-Phase. Diese Phase hat sicher keine scharfe Phasengrenze, da die den Spin-Flip bestimmenden Wechselwirkungskonstanten von der jeweiligen lokalen Anordnung der Atome abhängen und sicher durch ein kontinuierliches Spektrum gekennzeichnet sind. Der Übergang

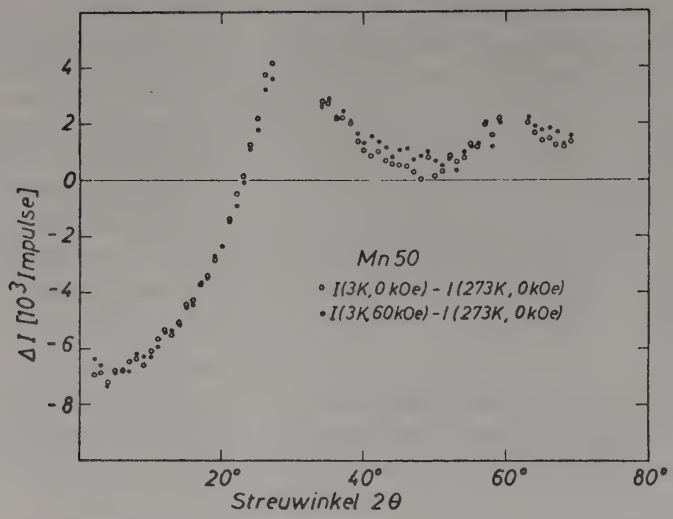

Abb.14. Feldabhängigkeit der Differenzspektren von Mn50

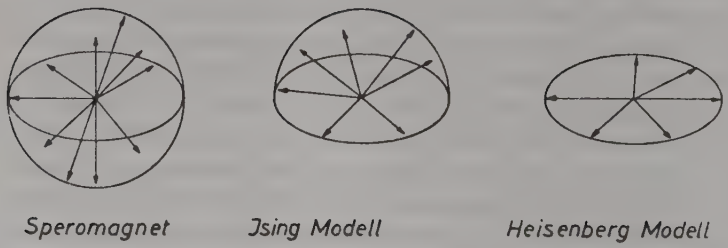

Abb.15. Zur Definition amorpher Ising- und Heisenberg-Systeme

wird sich vielmehr kontinuierlich in einem gewissen Bereich der (H,T)-Ebene vollziehen.

In einem amorphen Heisenberg-System kann die „Kristallfeld"-Anisotropie vernachlässigt werden. Wenn alle Wechselwirkungen antiferromagnetisch sind oder eine geeignete Kombination von antiferro- und ferromagnetischen Wechselwirkungen angenommen wird (wobei allerdings das Auftreten von makroskopischem Ferromagnetismus zu vermeiden ist), werden die Spins bei H = 0 ebenfalls auf einer Kugeloberfläche liegen. In diesem Fall wird durch das Anlegen des Magnetfeldes eine Spin-Flop-Phase induziert. Die Spins liegen nahezu senkrecht zur Magnetfeldrichtung innerhalb einer Scheibe, wobei die antiferromagnetischen Paarkorrelationen erhalten bleiben (Abb.15). Für diese Phasengrenze gilt ebenfalls das oben Gesagte.

Die Neutronenstreuung an diesen Phasen wird ebenfalls durch Gleichung (IV.7) beschrieben. Ein analytischer Ausdruck für $d\sigma/d\Omega$ analog (IV.8) kann jedoch nicht abgeleitet werden, da die Orientierungen von $\underline{S}_i$ und $\underline{S}_j$ bezüglich des Abstandsvektors $\underline{r}_{ij}$ und des Impulsübertragsvektors $\underline{Q}$ in der Spin-Flip- und Spin-Flop-Phase eingeschränkt sind, was zu Nebenbedingungen für die Integrationsbereiche bei der Mittelung führt. Die dabei auftretenden Integrale sind nicht elementar lösbar.

Zur Berechnung des differentiellen Streuquerschnitts dieser beiden Phasen wurde deshalb ein Computerexperiment (Flußdiagramm siehe Abb.16) mit folgendem Modell durchgeführt: Die magnetischen Ionen wurden auf zwei verschiedene Sphären mit den experimentell ermittelten Radien R_1 und R_2 entsprechen der oben diskutierten Besetzungszahlen c_1 und c_2 verteilt. Positionen und Spinrichtungen in beiden Sphären wurden mit einer Monte-Carlo-Technik berechnet, wobei durch geometrische Zwangsbedingungen die topologische Konsistenz des strukturellen Modells sichergestellt wurde. Es wurde jeweils das Skalarprodukt $\underline{S}_0 \cdot \underline{S}_i$ des Referenzspins mit einem Schalenspin bestimmt. Falls das Vorzeichen des Skalarprodukts nicht vom gewünschten Typ war (> 0 für ferromagnetische (fm), < 0 für antiferromagnetische (afm) Korrelationen), wurde der jeweilige Schalenspin umgekehrt. Der Einfluß des externen Magnetfeldes wurde

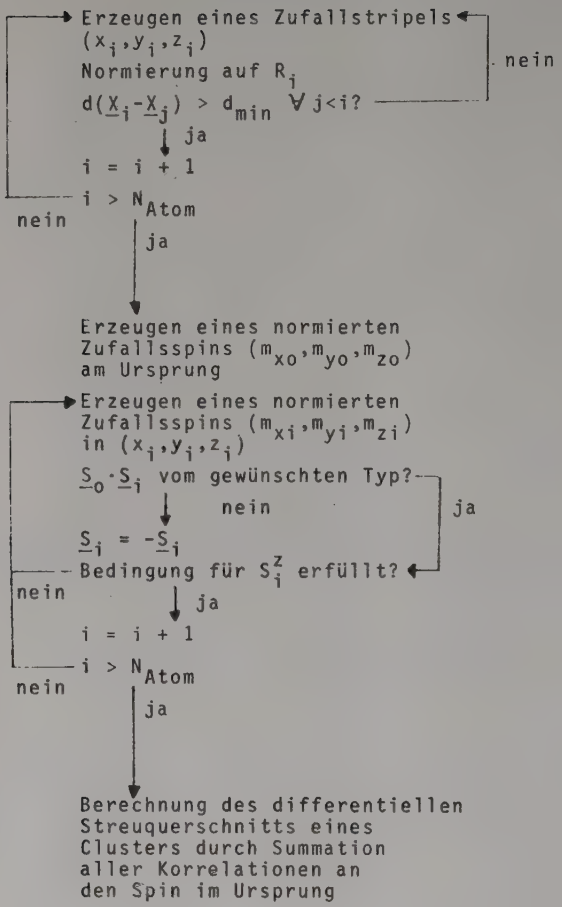

Abb.16: Flußdiagramm des Monte-Carlo-Programms zur Berechnung des differentiellen Streuquerschnitts eines magnetischen Clusters im externen Magnetfeld

durch die Bedingungen $S_z \geq 0$ (Ising-Modell) bzw. $S_z = 0$ (Heisenberg-Modell) simuliert. Für drei verschiedene Modelle wurden jeweils 50 Cluster erzeugt:

- Modell I: ein amorpher Magnet mit afm nächsten Nachbarn (nn) und fm übernächsten Nachbarn (nnn)
- Modell II: ein amorpher Magnet mit jeweils fm nn und nnn Korrelationen
- Modell III: ein amorpher Paramagnet: $\langle \underline{S}_o \cdot \underline{S}_i \rangle_i = 0$

Mit Hilfe von Gleichung (IV.7) wurden dann die differentiellen Streuquerschnitte berechnet. Diese sind in Abb.17 dargestellt, wobei die paramagnetische Streuung bereits von der totalen magnetischen Streuung subtrahiert wurde. Der Fall H = 0 ist bei allen Modellen durch die durchgezogene Linie dargestellt. Das Anlegen eines Feldes an den Heisenberg-Magneten von Modell I bewirkte nur geringfügige Intensitätsverschiebungen, da die antiferromagnetischen Kopplungen im wesentlichen beibehalten werden. Dagegen zeigte der Ising-Magnet einen starken Anstieg der Streuung in Vorwärtsrichtung, was leicht zu verstehen ist, da hier alle Paarkorrelationen positiv oder bestenfalls Null sind. Modell II hat selbstverständlich keine stabile Spin-Flop-Phase, da alle Wechselwirkungen als ferromagnetisch definiert sind. Die Intensität der Vorwärtsstreuung steigt im Feld leicht an. Modell III zeigt im Feld starke ferromagnetische Vorwärtsstreuung, da das externe Feld vorzugsweise Paare mit fm Korrelationen erzeugt. Die im Feld H = 0 verbleibende Variation ist ein Effekt der endlichen Anzahl berechneter Cluster.

Das Neutronenstreuexperiment zeigte keinen Anstieg der Intensität in Vorwärtsrichtung. Es zeigt vielmehr eine grobe Übereinstimmung mit dem Spin-Flop-Modell. Dieser Sachverhalt bedarf keiner großen Erläuterung, wenn man bedenkt, daß magnetische Ionen mit S-Grundzustand nur der Anisotropie der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung unterliegen und nahezu ideale Heisenberg-Systeme darstellen, falls eine Austauschkopplung zwischen ihnen besteht.

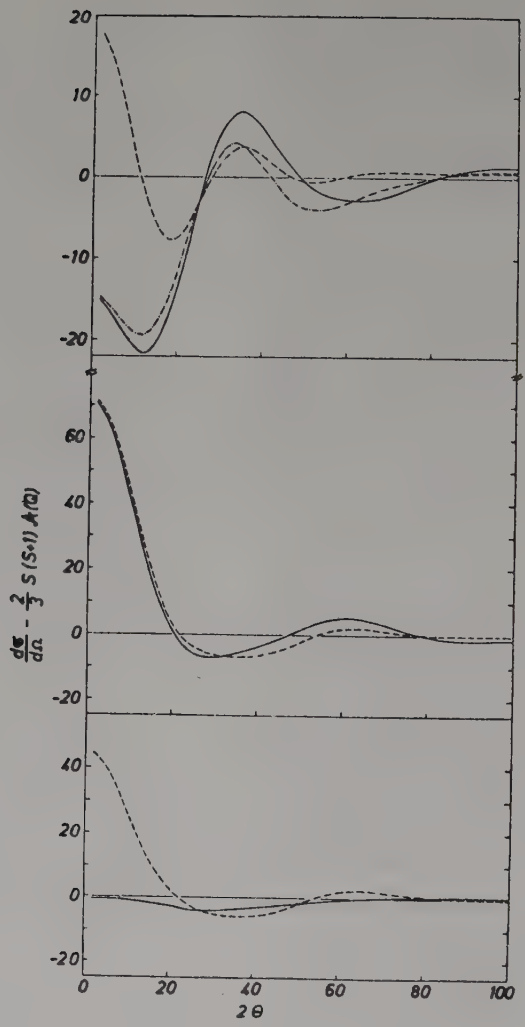

Abb.17. Nahordnungsanteil des magnetischen Neutronenstreuquerschnitts

Modell I (oben): Speromagnet (—), Ising-System im Feld (--), Heisenberg-System im Feld (–.–)

Modell II (Mitte): H = 0 (—), H ≠ 0 (--)

Modell III (unten): wie Modell II

Die Diagramme wurden mit den Radien der ersten beiden Schalen von Mn50 mit einer Wellenlänge von 2.4 Å berechnet.

VI. Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Spinkorrelationsfunktionen

Die Ergebnisse der Neutronenbeugung im externen Magnetfeld haben gezeigt, daß die Anisotropieenergie in den untersuchten Gläsern Mn40 und Mn50 vernachlässigbar ist. Es kann deshalb zur theoretischen Beschreibung ein isotroper Heisenberg-Spinhamiltonoperator verwendet werden. Die Ergebnisse der Nullfeldmessungen, die eine sehr kurze Reichweite der Korrelationen aufzeigen, legen es außerdem nahe, nur Paarkorrelationen zu berücksichtigen. Als letzte Vereinfachung wollen wir die - wie auch immer geartete - Verteilung $P_i(J)$ der Austauschintegrale zwischen Referenzspin und Spin in Schale i durch ihren Mittelwert J_i ersetzen. Wir beschreiben also unser System durch einen Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = - J_i \cdot (\underline{S}_0 \cdot \underline{S}_i) \qquad \text{(VI.1)}$$

Trivialerweise sind $\mathcal{H}$ und $(\underline{S}_0 \cdot \underline{S}_i)$ gleichzeitig diagonal, und wir können zur Berechnung der Paarkorrelationsfunktion $\langle \underline{S}_0 \cdot \underline{S}_i \rangle_i$ von einer Basis ausgehen, in der $\mathcal{H}$ diagonal ist. Die Diagonalelemente von $\mathcal{H}$ lassen sich aus der Identität

$$(\underline{S}_0 \cdot \underline{S}_i) = \frac{1}{2} \{(\underline{S}_0 + \underline{S}_i)^2 - \underline{S}_0^2 - \underline{S}_i^2\} \qquad \text{(VI.2)}$$

berechnen, und $\mathcal{H}$ hat dann für Mn^{2+}-Spins mit S = 5/2 folgendes Aussehen:

$$\mathcal{H} = -J_i \begin{pmatrix} -\frac{35}{4} & & & & & & \\ & -\frac{31}{4} & & & & & \\ & & -\frac{31}{4} & & & & \\ & & & -\frac{31}{4} & & & \\ & & & & -\frac{23}{4} & & \\ & & & & & -\frac{23}{4} & \\ & & & & & & +\frac{25}{4} \\ & & & & & & & +\frac{25}{4} \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} (1) \\ \\ (3) \\ \\ (5) \\ \\ (11) \\ \end{matrix} \qquad (VI.3)$$

Die in Klammern stehenden Zahlen neben den diagonalen Untermatrizen geben deren Dimension, also den Entartungsgrad des korrespondierenden Spinquantenzustands $\underline{S} = \underline{S}_o + \underline{S}_i$ (S = 0,1, 2,3,4,5) an. Mit der allgemeinen Relation

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \cdot sp\{\exp(-\mathcal{H}/k_B T) \cdot O\} \qquad (VI.4)$$

wobei Z die Zustandssumme und O ein beliebiger Operator ist, erhält man schließlich

$$\langle \underline{S}_o \cdot \underline{S}_i \rangle_i = -\frac{k_B T^2}{J_i} \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_i) \qquad (VI.5)$$

mit

$$Z_i = \exp(\tfrac{35}{4}\gamma_i) + 3\exp(\tfrac{31}{4}\gamma_i) + 5\exp(\tfrac{23}{4}\gamma_i) + 7\exp(\tfrac{11}{4}\gamma_i) + 9\exp(-\tfrac{5}{4}\gamma_i) + 11\exp(-\tfrac{25}{4}\gamma_i) \qquad (VI.6)$$

und

$$\gamma_i = -\frac{J_i}{k_B T} \qquad \text{(VI.7)}$$

Die Paarkorrelationsfunktionen von Mn40 und Mn50 sind in den Abbildungen 18 und 19 gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Skalierung ist dabei so gewählt, daß $\langle \underline{S}_o \cdot \underline{S}_i \rangle_i = \langle \underline{S}_o^x \cdot \underline{S}_i^x \rangle_i + \langle \underline{S}_o^y \cdot \underline{S}_i^y \rangle_i$ für $T \to 0$ den Wert 1 annimmt. Die Temperaturabhängigkeit wird recht gut durch Gleichung (VI.5) beschrieben, wenn man die Wechselwirkungsparameter J_i geeignet wählt (durchgezogene Linie in Abb.18 und 19). Die J_i wurden durch Anpassung der gemessenen $\langle \underline{S}_o \cdot \underline{S}_i \rangle_i$ an Gleichung (VI.5) bestimmt (Tabelle III). Jetzt wird auch das Auftreten von Korrelationen bei sehr hohen Temperaturen verständlich, da $\langle \underline{S}_o \cdot \underline{S}_i \rangle_i$ nach diesem Modell erst für $T \to \infty$ gegen Null geht. Die Korrelation ist bei diesen hohen Temperaturen jedoch so gering, daß durch die Annahme K(700 K) = 0 kein allzu großer Fehler entsteht.

Der Beitrag einer Paarkorrelation zur spezifischen Wärme berechnet sich als Ableitung der Energie nach der Temperatur zu

$$C_V = \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial T} = -J_i \frac{\partial}{\partial T} \langle \underline{S}_o \cdot \underline{S}_i \rangle_i \qquad \text{(VI.8)}$$

Vergleicht man diese spezifische Wärme mit dem von Kline et al. /7/ ermittelten Ordnungsanteil, so stellt man fest, daß mit einem einzigen Parameter J_i keine Übereinstimmung besteht (Abb.20). Auch die gewichtete Mittelung über die Beiträge der drei Korrelationssphären (aus Kap. Vc) ergibt keine bessere Übereinstimmung.

Es muß jedoch aus zwei Gründen angezweifelt werden, ob die Auswertung von Kline et al. sinnvoll ist: Eine wesentliche

Voraussetzung war die Existenz eines Spinwellenanteils proportional $T^{3/2}$, der von der totalen spezifischen Wärme subtrahiert wurde. Da aber bei den im nächsten Kapitel beschriebenen inelastischen Neutronenstreuexperimenten solche Anregungen nicht beobachtet werden konnten, ist die Subtraktion dieses Anteils nicht gerechtfertigt. Außerdem scheint der angegebene Koeffizient des T^3-Anteils nicht sinnvoll zu sein, da er bei der Anpassung zum Teil negative Werte annahm, was gleichbedeutend mit negativen Debye-Temperaturen ist. Die Ergebnisse von Kline et al. sind deshalb ungeeignet zur Klärung der Frage, ob das Paarmodell die spezifische Wärme ausreichend beschreibt.

Die spezifische Wärme von diamagnetischen Gläsern ist bei tiefen Temperaturen kaum abhängig von der chemischen Zusammensetzung dieser Gläser /44/. Ein besserer Weg zur Bestimmung des magnetischen Anteils wäre deshalb der Vergleich mit der spezifiachen Wärme des Grossularglases.

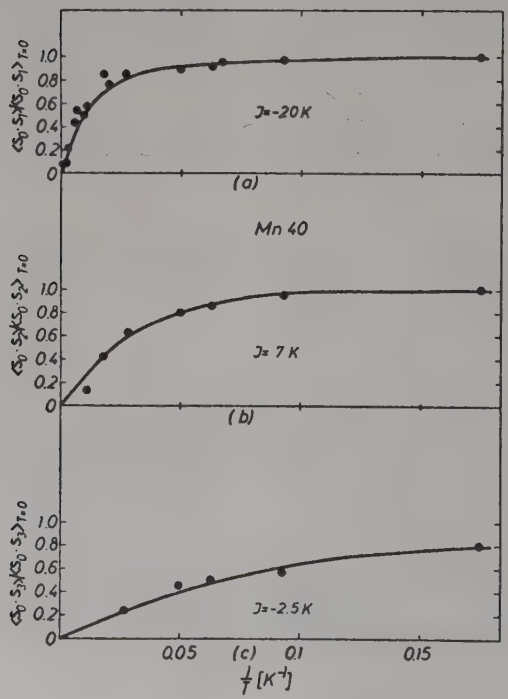

Abb.18. Spinkorrelationsfunktionen von Mn40 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur

Tabelle III: Austauschparameter aus dem Paarmodell

Schale	J_i(K) Mn40	Mn50
1	-20 ± 5	-25 ± 5
2	7 ± 2	6 ± 2
3	-2.5 ± 1.5	nicht bestimmbar

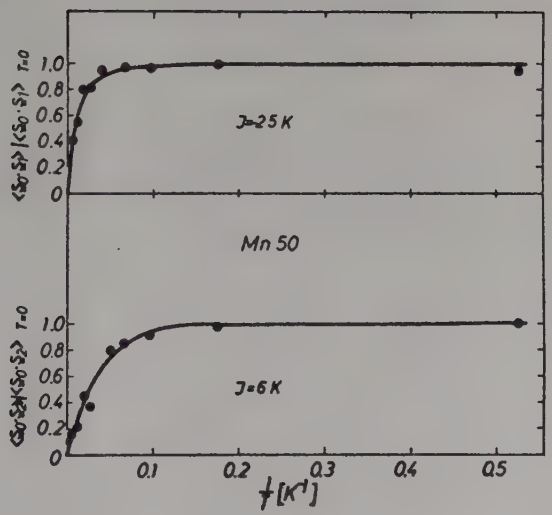

Abb.19. Spinkorrelationsfunktionen von Mn50 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur

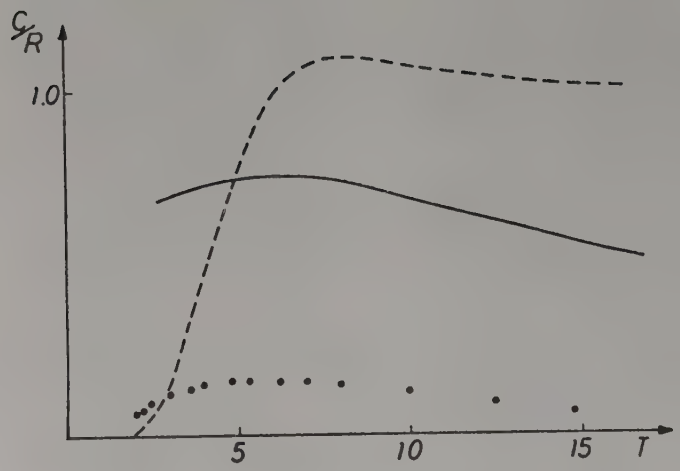

Abb.20. Spezifische Wärme von $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ nach Kline et al. /7/ (•) verglichen mit den Ergebnissen des Paarmodells für eine Schale mit J = -20 K (--) bzw. für eine Mittelung über die drei Schalen von Mn40 (—)

VII. Inelastische Neutronenstreuexperimente

Messungen des inelastischen Streuquerschnitts von Mn40 in Abhängigkeit von der Temperatur wurden am MAG2-Neutronenflugzeitspektrometer am FR2, Karlsruhe, und am Flugzeitspektrometer IN4 am Hochflußreaktor des Instituts von Laue - Langevin in Grenoble durchgeführt. Zur Abschätzung der nichtmagnetischen Beiträge zum Streugesetz wurde das Flugzeitspektrum des Grossularglases bei Raumtemperatur gemessen.

Das MAG2-Spektrometer (Prinzipskizze siehe Abb.21a) befindet sich an einer kalten Neutronenquelle, wo die Neutronen mit heliumgekühlten flüssigem Wasserstoff anstelle von schwerem Wasser moderiert werden. Damit erreicht man eine Verschiebung des Maximums der Geschwindigkeitsverteilung zu sehr viel niedrigeren Neutronenenergien und somit bei identischer Auflösung des Sekundärspektrometers eine bessere absolute Auflösung. Durch ein Doppelmonochromatorsystem aus zwei pyrolytisch hergestellten Graphitkristallen wurden Neutronen der Energie 3.55 meV selektiert. Der Anteil der epithermischen Neutronen, die durch inkohärente Streuung am Monochromator in den monoenergetischen Strahl gelangen, war wegen der Verwendung des Doppelmonochromators sehr gering. 40 He^3-Zählrohre wurden im Streuwinkelbereich $5^o \leq 2\Theta \leq 155^o$ aufgestellt. Der mit dieser Anordnung zugängliche Bereich der (Q,ω)-Ebene ist in Abb.21b zu sehen. Inelastische Ereignisse außerhalb des schraffierten Bereichs können mit dieser Konfiguration des Spektrometers nicht nachgewiesen werden. Bei einer Flugstrecke von 1.1 m zwischen der Probe und den Detektoren und einer Chopperdrehzahl von 23300 U/min betrug die instrumentelle Linienbreite des Spektrometers etwa 0.12 meV (halbe Breite der elastischen Linie bei halber Peakhöhe).

Das IN4-Spektrometer (Prinzipskizze siehe Abb.22a) dagegen befindet sich an einem thermischen Strahlrohr. Es ist ebenfalls mit einem Doppelmonochromator ausgestattet. Mit zwei Cu(220)-Einkristallen wurde ein monoenergetischer Strahl von Neutronen der Energie 30.5 meV erzeugt und durch Rotation der Monochromatoren (120 Hz) gepulst, wodurch außerdem höhere Ordnungen ($4E_o$, $9E_o$, etc.) unterdrückt wurden. Am Rande eines

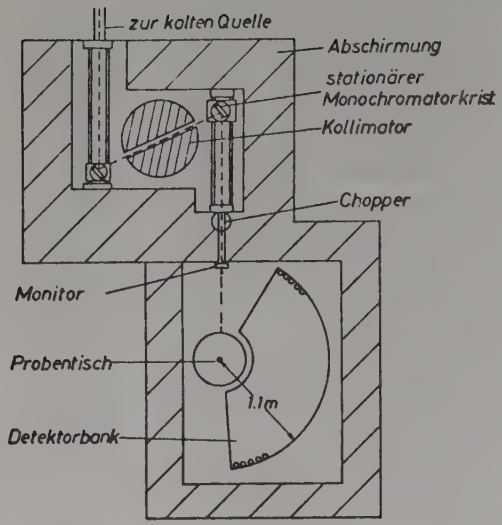

Abb.21a.
Prinzipskizze des MAG2-Neutronen-Flugzeitspektrometers an der kalten Quelle des FR2, Karlsruhe. Die Streuebene liegt horizontal.

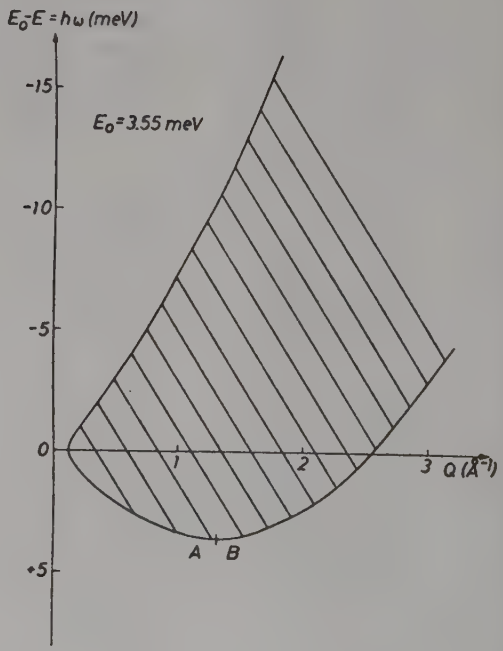

Abb.21b.
Mit dem MAG2-Spektrometer in der beschriebenen Konfiguration beobachtbarer Bereich der (Q,ω)-Ebene. Bei einer Messung unter $2\Theta=5^{\circ}$ bewegt man sich auf der Energieskala entlang der Kurve A. Kurve B entspricht $2\Theta=155^{\circ}$.

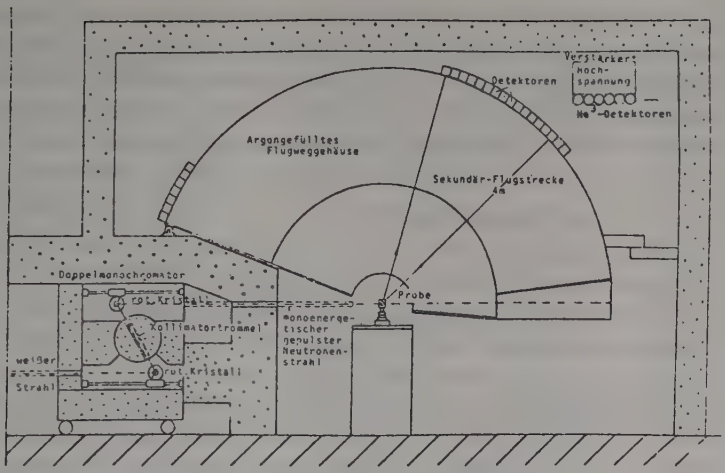

Abb.22a. Prinzipskizze des IN4-Neutronenflugzeitspektrometers am ILL, Grenoble. Die Streuebene liegt hier vertikal.

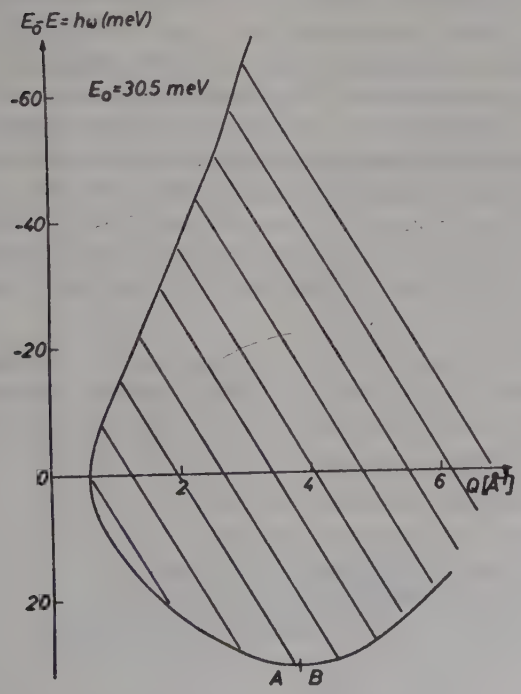

Abb.22b.
Mit dem IN4-Spektrometer in der angegebenen Konfiguration zugänglicher Bereich der (Q,ω)-Ebene. Auf den Kurven A und B liegen die unter den extremalen Streuwinkeln beobachtbaren Ereignisse.

mit Argongas gefluteten Aluminiumgehäuses, das eine sekundäre Flugstrecke von 4.0 m definierte, waren 240 Detektoren untergebracht, die, in 40 Sechsergruppen zusammengefaßt, einen Streuwinkelbereich von $9^{o} \leq 2\Theta \leq 142^{o}$ überdeckten, was dem in Abb.22b gezeigten Bereich der (Q,ω)-Ebene entspricht. Die gemessene instrumentelle Auflösung betrug 0.5 meV.

Die Probe befand sich bei beiden Experimenten in einem Verdampferkryostaten. Gemessen wurde bei Temperaturen zwischen 5.8 und 294 K. Während bei dem MAG2-Experiment keine kohärente elastische Streuung von den Aluminiumfenstern der Kryostatenstreukammern auftrat (Bragg cut-off bei 3.74 meV), wirkte sich der elastische Untergrund beim IN4-Experiment störend aus, denn da der Durchmesser des Kryostaten wesentlich größer war als der Durchmesser einer Zählrohranordnung, traten die Reflexe von Strahlein- und -austritt teilweise in verschiedenen Detektorgruppen und wegen der unterschiedlichen Flugwege auch noch in unterschiedlichen Zeitkanälen auf. Bei beiden Experimenten trugen zudem inelastische Streuung vom Kryostaten und Gasstreuung zum Untergrund bei. Eine Messung des Untergrundes ohne Probe (Leermessung) war deshalb in beiden Fällen unumgänglich. Sie wurde jeweils bei der tiefsten und höchsten Temperatur durchgeführt. Um den Untergrundanteil zu bestimmen, der beim Durchgang durch die Probe durch Absorption und Streuung abgeschwächt wird, wurde eine Messung durchgeführt, bei der die Probe durch einen Cadmium-Absorber gleicher Geometrie ersetzt wurde (Cadmiummessung). Die Transmission der Probe wurde durch die Schwächung des Primärstrahls gemessen, was zulässig ist, da der Anteil an epithermischen Neutronen gering ist.

Bezeichnet man die Intensitäten von Probenmessung, Leermessung und Cadmiummessung mit I_P, I_L und I_C und den Transmissionsfaktor der Probe mit A_P, so sind die untergrundkorrigierten Intensitäten I_P^c gegeben durch

$$I_P^c = I_P - I_C - \frac{1}{A_P(2\Theta,E_f)} (I_L - I_C) \qquad \text{(VII.1)}$$

wobei die Winkelabhängigkeit des Transmissionsfaktors aus den tabellierten Werten für Zylindergeometrie /45/ entnommen sind und für die Energieabhängigkeit der Absorption ein $1/\sqrt{E_f}$ - Gesetz angenommen wurde. Die Absorptionskorrektur wurde in der üblichen Weise durchgeführt. Die Detektorempfindlichkeit wurde in der von Carvalho und Ehret /46/ angegebenen Form berücksichtigt:

$$\varepsilon(E_f) = c_1 \cdot \exp(-c_2/\sqrt{E_f}) \cdot \{1 - \exp(-f_a/\sqrt{E_f})\} \qquad \text{(VII.2)}$$

Dabei sind c_1 und c_2 Faktoren, die die Streuung bzw. Absorption auf der Flugstrecke zwischen Probe und Detektor berücksichtigen. f_a ist ein empirischer Absorptionsfaktor für einen zylindrischen Neutronen-Gasdetektor, der noch vom Fülldruck abhängt. Durch Vergleich mit einer an Vanadium durchgeführten Flugzeitmessung wurden die relativen Empfindlichkeiten über den inkohärenten Streuquerschnitt des Vanadiums skaliert.

Die Umrechnung des so ermittelten doppelt-differentiellen Streuquerschnitts $d^2\sigma/d\Omega d\tau_f$ auf die Energieskala geschah in drei Schritten:

(i) Der Zusammenhang zwischen Flugzeit-Kanalnummer und Energie des gestreuten Neutrons ist gegeben durch

$$\frac{1}{E_f} = \frac{1}{E_o} + 1.91 \cdot 10^{-3}(n_f - n_o)^2 \frac{(\Delta\tau)^2}{s^2} + 8.75 \cdot 10^{-2}(n_f - n_o) \frac{\Delta\tau}{s\sqrt{E_o}} \qquad \text{(VII.3)}$$

n_f bezeichnet die Nummer des Zeitkanals, in dem Neutronen der Energie E_f nachgewiesen werden, wenn Neutronen der Einfallsenergie E_o in n_o fallen. $\Delta\tau$ ist die Zeitkanalbreite, s die Flugstrecke zwischen Probe und Detektor. Wenn E_o in meV, $\Delta\tau$ in µsec und s in cm

eingesetzt werden, ergibt sich E_f in meV.

(ii) Der mit der Energie $\Delta E = E_o - E_f$ übertragene Impuls ist

$$\Delta Q = 0.6945 \sqrt{E_o + E_f - 2\sqrt{E_o \cdot E_f}\cos 2\Theta} \qquad \text{(VII.4)}$$

der sich in Å^{-1} ergibt, wenn man die Energien in meV einsetzt.

(iii) Die Flugzeit τ hängt mit der Energie E_f über

$$\tau = \frac{s\sqrt{m_N}}{\sqrt{2E_f}} \qquad \text{(VII.5)}$$

zusammen (m_N = Neutronenmasse = 939.55 MeV/c^2). Mit

$$|d\tau| = \frac{1}{2}\, s\sqrt{\frac{m_N}{2}}\, E_f^{-3/2}\,|dE| \qquad \text{(VII.6)}$$

ergibt sich

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{22.86 \cdot s}{E_f^{3/2}} \cdot \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\tau_f} \qquad \text{(VII.7)}$$

wobei s und E_f wieder in cm bzw. meV einzusetzen sind.

In Abb.23 sind die untergrundkorrigierten Raumtemperatur-Flugzeitspektren des Grossularglases und von Mn40 dargestellt. Aus dem Flugzeitspektrum des Grossularglases geht hervor, daß Streubeiträge auf Grund von Vibrationsanregungen unterhalb 15 meV vernachlässigbar sind, da der erste signifikante Phononenpeak bei etwa 20 meV liegt. Das Flugzeitspektrum von Mn40 zeigt außer den Phononenbeiträgen, die ebenfalls bei

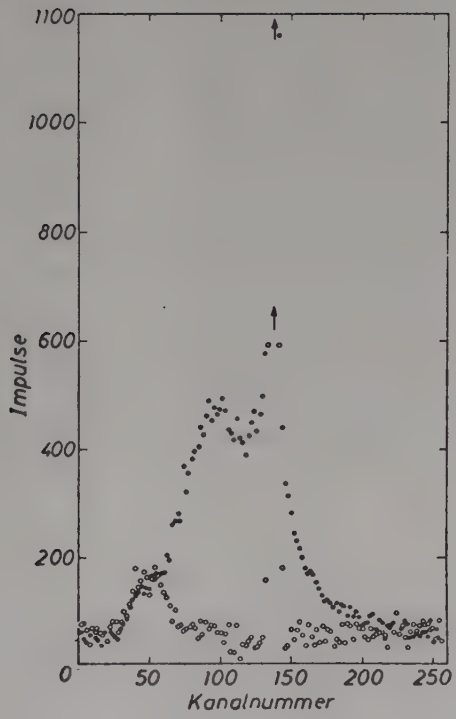

Abb.23. Raumtemperatur-Flugzeitspektren von Grossularglas (o) und Mn40 (•) nach Untergrundkorrektur

etwa 20 meV liegen, unter der elastischen Linie eine breite quasielastische Verteilung, deren Maximum wegen (VII.7) nicht bei $\Delta E = 0$ liegt (Dagegen liegt das Maximum von $d^2\sigma/d\Omega dE$ bei $\Delta E = 0$.). Kohärente magnetische Anregungen, wie Spinwellen, oder scharfe inkohärente Anregungen, wie Obergänge zwischen den „Kristallfeld"-Komponenten oder Spinquantenzuständen werden dagegen auch bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet. Das Fehlen von Spinwellenanregungen kann wohl durch die statistische Orientierung der magnetischen Momente verstanden werden. Denn alle bisher an amorphen magnetischen Systemen beobachteten Magnonen wurden an amorphen Ferromagneten beobachtet /47,48/, jedoch besitzen die Spins in diesen Fällen eine Vorzugsrichtung, so daß sich zumindest langwellige kollektive Anregungen des Spinsystems ausbreiten können, auch wenn sie, wie aus der Linienverbreiterung hervorgeht, nur endliche Lebensdauer und damit nur eine endliche Reichweite haben. Das von Scheuer et al. /49/ beobachtete Magnon in $Cu_{0.95}Mn_{0.05}$ scheint dagegen ein „Spurion" zu sein und ist möglicherweise auf eine fehlerhafte Untergrundkorrektur zurückzuführen, da ein identisches Experiment von Murani /15/ ergebnislos war.

Wie aus den Gleichungen (IV.1) hervorgeht, beschreibt die Flugzeitskala bei festem Streuwinkel eine gekrümmte Bahn in der (Q,ω)-Ebene (Abb.21b, 22b). Um jedoch das Streugesetz analytisch interpretieren zu können, sind Schnitte parallel zur Q-Achse ("constant-energy-scans") oder parallel zur ω-Achse ("constant-Q-scans") erforderlich. "Constant-energy-scans" können aus den Flugzeitspektren einfach erhalten werden. Man hat dazu lediglich die Kanäle gleicher Kanalnummer aus den einzelnen Detektorspektren auszusortieren und mit dem entsprechenden Q-Wert zu markieren. Da diese Scans jedoch noch die magnetische Suszeptibilität als Parameter enthalten (vgl. (IV.20)), kann daraus nur die Q-Abhängigkeit des Produkts $\chi(Q)\cdot F(Q,\omega=\text{const})$ ermittelt werden, eine wenig informative Größe. "Constant-Q-scans" dagegen beinhalten $\chi(Q)$ als Konstante und neben dem bekannten Faktor für das detaillierte Gleichgewicht nur die Spindynamik-Funktion $F(Q=\text{const},\omega)$ als energieabhängige Größe. Im allgemeinen werden aber mit

der Flugzeitmethode nur sehr wenige Ereignisse bei exakt gleichem Q gemessen. Da jedoch Flugzeitspektrometer meist eine schlechte Q-Auflösung haben (keine Sollerkollimatoren, große Detektorfläche bei verwendung von Detektorboxen), kann man die Ereignisse in einem Q-Intervall, das der instrumentellen Auflösung entspricht, einem mittleren Q-Wert zuordnen. Diese Näherung ist dann besonders gut, wenn sich der Strukturfaktor wie bei der hier untersuchten Substanz nur wenig mit Q ändert. Bei den beiden benutzten Instrumenten betrug die mittlere Q-Auflösung etwa 0.1 Å^{-1}. Mit Hilfe eines Fortran-Programmes wurden deshalb die Daten aller Zählrohre (10000 Zahlen je Temperatur beim MAG2- bzw. 40000 Zahlen beim IN4-Experiment) in Q-Streifen mit $\overline{Q}-0.05\text{Å}^{-1} \leq Q \leq \overline{Q}+0.05\text{Å}^{-1}$ einsortiert und dann nach der Energie geordnet. Zum Schluß erfolgte noch eine Glättung der Daten durch eine arithmetische Mittelung über die Energieauflösung des jeweiligen Spektrometers. Einige dieser "constant-Q-scans" sind in den Abb.24a-f zu sehen, wobei die MAG2-Daten in der symmetrisierten Form des Streugesetzes

$$\tilde{S}(Q,\omega) = \exp(-\hbar\omega/2k_BT)\cdot S(Q,\omega) \qquad \text{(VII.8)}$$

angegeben sind. Diese Form des Streugesetzes läßt die Gestalt der Funktion $F(Q,\omega)$ besser erkennen.

Die Kurven lassen unter der elastischen Linie eine inelastische Lorentzverteilung erkennen. Die Parameter der Lorentzkurven (Halbwertsbreite und Höhe) hängen offensichtlich von der Temperatur und vom Impulsübertrag ab. Um diesen Sachverhalt quantitativ zu untersuchen, wurde mit einem Least-Squares-Verfahren eine Oberlagerung einer Gausskurve (elastischer Anteil) und einer Lorentzkurve (inelastischer Anteil) an die Spektren angepaßt. Die Halbwertsbreiten der Gausskurven wurden einer Messung mit Vanadium entnommen. Wegen der guten Energieauflösung (scharfer elastischer Peak) beim MAG2-Experiment genügte für die Anpassung dieser Daten eine Funktion

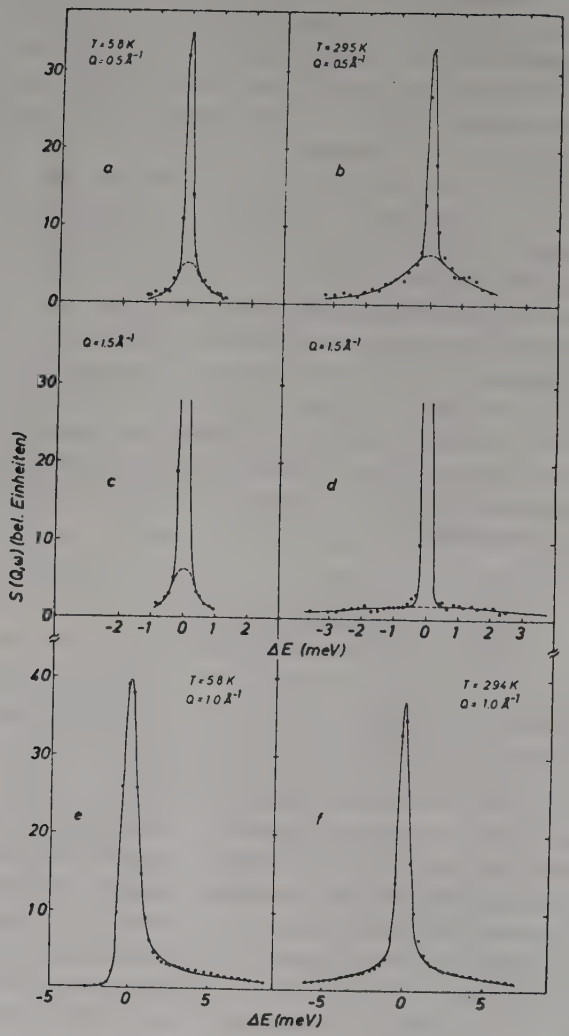

Abb.24. Einige constant-Q-scans von Mn40 (a-d gemessen mit MAG2, e und f mit IN4)

$$G(\omega) = h_G \cdot \exp(-\ln(2) \cdot \omega^2 / b_G^2) + h_L \frac{b_L^2}{\omega^2 + b_L^2} \cdot \frac{\omega}{\exp(\omega/2k_BT) - \exp(-\omega/2k_BT)} \qquad \text{(VII.9)}$$

(symmetrisiertes Streugesetz; $\hbar=1$, also ω in meV). h_G und h_L sind die Höhen der Gauss- bzw. Lorentzkurve und b_G und b_L deren Halbwertsbreite. Die wesentlich schlechtere Energieauflösung des IN4-Spektrometers machte jedoch eine Entfaltung der Lorentzkurve mit der Auflösungsfunktion erforderlich.

$$G(\omega) = h_G \cdot \exp(-\ln(2) \cdot \omega^2 / b_G^2) + \int_{\omega-3b_G}^{\omega+3b_G} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \cdot \frac{h_L}{b_G} \cdot \frac{b_L^2}{\omega'^2 + b_L^2} \cdot \exp\{-\ln(2) \cdot (\omega-\omega')^2 / b_G^2\} \cdot \frac{\omega'}{1-\exp(-\omega'/k_BT)} \, d\omega' \qquad \text{(VII.10)}$$

Die Halbwertsbreiten der Kurven sind in Tabelle IV in Abhängigkeit von Temperatur und Impulsübertrag zusammengestellt.

Durch Integration der elastischen Linie sieht man, daß deren Intensität zwischen 17 und 295 K konstant bleibt (Abb.25). Da aber im energieintegrierten Spektrum in diesem Temperaturbereich drastische magnetisch bedingte Änderungen zu beobachten sind (Abb.9), andererseits aber im Diffraktionsspektrum des diamagnetischen Grossularglases keine Temperaturabhängigkeit festzustellen ist (Abb.8), kann die elastische Linie bis herab zu 17 K ganz der nuklearen Streuung zugeordnet werden. Die magnetische Streuung ist also bis zu dieser Temperatur total quasielastisch. Mit Gleichung (IV.20) in Verbindung mit (IV.18) bedeutet dies $\langle \underline{S}(\underline{Q}) \rangle = 0$ für $T \gtrsim 17$ K. Unterhalb 17 K ist ein Anwachsen der elastisch gestreuten Intensität zu beobachten, während die quasielastische Intensität geringer wird (Abb.25). Addiert man den elastischen

Tabelle IV: Halbwertsbreiten der quasielastischen Streuung von Mn40 (in meV)

	T(K)								
$Q(Å^{-1})$	5.8	11.8	17.0	25.0	35.0	52.0	79.0	150.0	295.0
0.3	0.73 19	0.64 20	1.71 76	1.34 51	1.85 92	1.13 29	0.91 27	0.69 14	0.55 11
0.4	0.57 11	0.74 14	1.64 24	0.98 15	0.94 16	1.35 17	1.24 26	0.66 11	0.77 11
0.5	0.46 10	0.80 11	1.31 14	1.18 11	1.34 13	1.60 17	1.26 13	1.08 14	1.14 9
0.6	0.70 17	0.97 15	1.57 22	1.50 15	1.66 17	2.20 23	1.89 21	1.72 16	1.41 17
0.7	0.54 23	0.90 18	2.67 58	1.81 16	2.11 18	2.52 25	2.59 27	2.06 19	2.08 18
0.8	0.50 7	1.25 20	2.60 33	2.15 18	2.60 22	3.26 27	3.22 25	2.81 21	2.78 18
0.9	0.40 6	0.87 11	1.88 20	2.20 23	2.74 26	3.42 36	3.71 41	3.33 31	3.07 30
1.0	0.58 7	0.89 7	1.91 16	1.99 15	2.46 18	3.35 23	3.37 22	3.56 26	3.35 25
1.1	0.48 6	0.76 6	1.75 14	1.75 15	2.35 15	3.08 19	3.47 21	3.34 25	3.54 25
1.2	0.51 7	0.79 6	1.53 12	1.33 11	2.18 15	2.83 22	3.26 24	3.53 31	3.50 30
1.3	0.41 5	0.77 6	1.54 13	1.53 11	2.05 12	2.88 17	3.11 21	3.43 26	3.52 26
1.4	0.53 7	0.89 8	1.94 19	1.68 14	2.23 16	2.99 22	3.20 24	3.72 33	3.65 34
1.5	0.46 6	0.83 11	2.07 29	1.93 19	2.53 21	3.18 28	3.41 28	3.91 32	4.16 37
1.6	0.62 17	0.87 13	1.87 40	1.94 29	2.50 31	3.46 39	3.63 41	4.12 49	4.52 60
1.7	0.52 5	0.76 8	2.04 15	1.78 22	2.40 17	3.00 20	3.34 17	3.69 17	3.84 21
1.8	0.78 27	0.71 22	2.00 11	1.39 26	2.41 29	3.24 29	3.45 63	3.65 25	4.32 86

Tabelle IV (Fortsetzung)

	T(K)								
$Q(\AA^{-1})$	5.8	11.8	17.0	25.0	35.0	52.0	79.0	150.0	295.0
1.9	0.51 8	0.80 31	1.44 56	1.54 35	1.97 30	2.88 37	3.12 33	3.04 35	3.10 39
2.0	0.42 12	0.65 12	1.25 10	1.14 23	1.61 19	2.23 20	2.52 24	2.47 20	2.48 18

Unter den Zahlenwerten ist die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen angegeben.

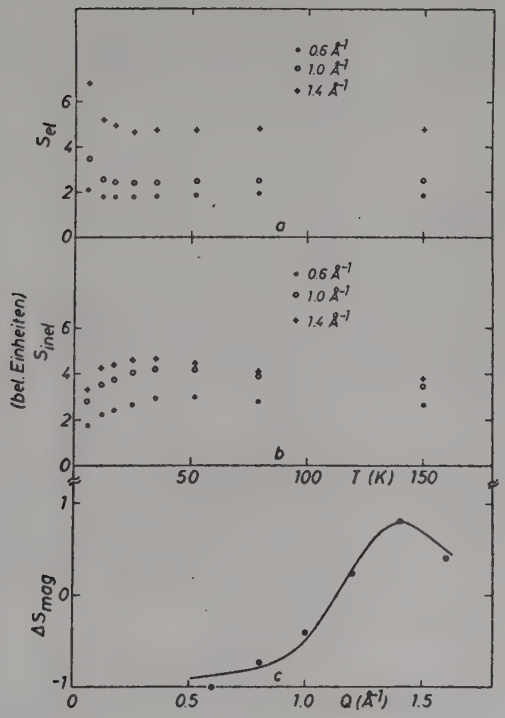

Abb.25.
a) elastische Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur
b) integrierte quasielastische Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur
c) Differenz der elastisch und inelastisch magnetischen Streuung bei 5.8 und 52 K (•) verglichen mit der am D1B gemessenen Differenz der integralen Neutronenstreuung bei 5.1 und 55 K

magnetischen Anteil

$$\mathcal{S}_{el}^{mag}(T) = \mathcal{S}_{el}(T) - \mathcal{S}_{el}(17\ K) \qquad (VII.11)$$

und die integrierte quasielastische Intensität, so erhält man wieder die bei den Diffraktionsmessungen beobachtete Temperaturabhängigkeit des magnetischen Strukturfaktors (Abb.25)

Die Halbwertsbreiten b_L zeigen bei höheren Temperaturen eine interessante Q-Abhängigkeit. Trägt man die gemessene Halbwertsbreite gegen Q^2 auf, so ergibt sich in guter Näherung eine Gerade für $Q \leq 0.9\ \text{Å}^{-1}$ (Abb.26). Bei größeren Q-Werten ist die Halbwertsbreite konstant. Bei tiefen Temperaturen ist dagegen keine Q^2-Abhängigkeit festzustellen.

Zur Erklärung des Hochtemperaturverhaltens kann von Gleichung (IV.21) ausgegangen werden. Diese reduziert sich für hohe Temperaturen, d.h. solange $\langle \underline{S}(Q) \rangle = 0$ ist, zu

$$F(Q,t) = \frac{\langle \underline{S}(Q,0)\ \underline{S}(Q,t) \rangle}{\langle \underline{S}(Q,0)\ \underline{S}(Q,0) \rangle} \qquad (VII.12)$$

Bei hohen Temperaturen, wenn die Umgebung eines magnetischen Ions nicht geordnet ist, ist die elementarste Anregung des Spinsystems ein Austauschprozeß, bei dem ein Ion von einem höheren Spinquantenzustand in den nächst niedrigeren übergeht und ein Spinquant auf das benachbarte Ion übertragen wird, das seinerseits in einen angeregten Zustand übergeht. Nach einer statistischen Abfolge solcher Prozesse erscheint das Spinquant, das sich zur Zeit t = 0 am Ursprung befand, am Ort $\underline{r}$ zur Zeit t mit einer Wahrscheinlichkeit, die durch die Diffusionsgleichung gegeben ist /30/

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \underline{S}(0,0) \cdot \underline{S}(\underline{r},t) \rangle = \Lambda \nabla^2 \cdot \langle \underline{S}(0,0) \cdot \underline{S}(\underline{r},t) \rangle \qquad (VII.13)$$

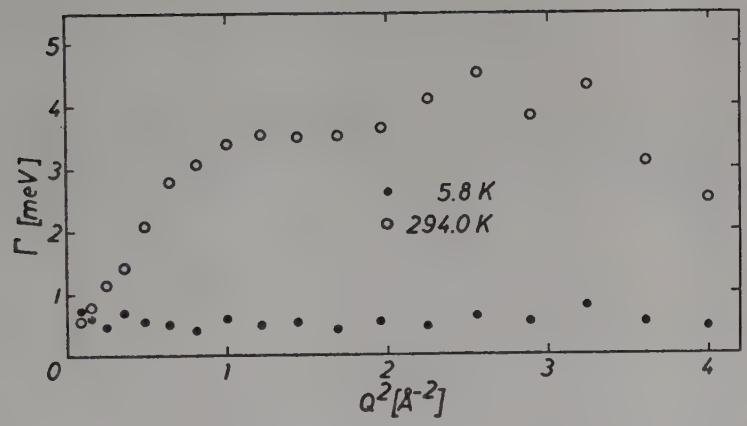

Abb.26. Linienbreite der quasielastischen Streuung von Mn40 in Abhängigkeit von Q^2

mit der Diffusionskonstanten Λ. Die Diffusionsgleichung ist natürlich nur für große $\underline{r}$ erfüllt, da Effekte auf Grund der lokalen Nahordnung und der exakten Spindynamik nicht berücksichtigt sind. Mit dieser Einschränkung gilt die Lösung

$$\langle \underline{S}(0,0)\cdot\underline{S}(\underline{r},t)\rangle = \frac{B}{(4\pi\Lambda|t|)^{3/2}} \exp\{-r^2/(4\Lambda|t|)\} \qquad \text{(VII.14)}$$

wobei B das Integral der Korrelation über den Raum ist und in unserem Falle ($\mathcal{H} = -J_i\underline{S}_o\cdot\underline{S}_i$) eine Konstante der Bewegung darstellt.

$$B = \frac{1}{V}\int\langle \underline{S}(0,0)\cdot\underline{S}(\underline{r},t)\rangle d^3r \qquad \text{(VII.15)}$$

Durch $\underline{r}$-Fouriertransformation und Einsetzen in (VII.12) ergibt sich

$$F(Q,t) = e^{-\Lambda Q^2|t|} \qquad \text{(VII.16)}$$

und die t-Fouriertransformation liefert Lorentzfunktionen der Halbwertsbreite $\Gamma_Q = \Lambda Q^2$

$$F(Q,\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{\Lambda Q^2}{\omega^2 + (\Lambda Q^2)^2} \qquad \text{(VII.17)}$$

Die gemessene Linienbreite bei hohen Temperaturen wird also durch Spindiffusion erklärt.

Man kann diese quadratische Q-Abhängigkeit auch recht anschaulich interpretieren: Mit der Halbwertsbreite Γ_Q ist

eine Relaxationszeit $\tau = 1/\Gamma_Q$ verbunden, die das Spinquant braucht, bis es am Ort $r = 1/Q$ beobachtbar ist. Da die Anzahl der Orte im Abstand r mit der Kugeloberfläche proportional r^2 wächst, wird diese Zeit proportional $r^2 = 1/Q^2$ sein. Die Proportionalitätskonstante ist die reziproke Diffusionskonstante $1/\Lambda$, denn je größer Λ ist, um so weniger Zeit braucht das Spinquant, um zum Ort $\underline{r}$ zu gelangen. Mit $\tau = r^2/\Lambda = 1/\Lambda Q^2$ ergibt sich wie oben $\Gamma_Q = \Lambda Q^2$.

Bei größeren Q-Werten beschreibt das Streugesetz die Spindynamik bei kleinen Abständen vom Aufion. In diesem Bereich gilt die Diffusionsgleichung nicht mehr. Man beobachtet nur noch die Relaxationszeit des Aufions, also eine konstante Linienbreite.

Mit sinkender Temperatur werden die Halbwertsbreiten der Lorentzkurven geringer, die Relaxationszeiten wachsen an. Dies ist zum einen ein Effekt der zunehmenden Paarkorrelation und zum andern durch die Boltzmann-Statistik bedingt, da ja dem Obergang eines Spins in einen höheren Quantenzustand die Austauschwechselwirkung im Wege steht. Stellt man die Diffusionskonstanten und die bei größeren Q-Werten beobachteten Halbwertsbreiten in einem logarithmischen Plot $\ln(\Lambda)$ bzw. $\ln(\Gamma)$ über $1/T$ dar so ergeben sich Arrhenius-Gesetze (Abb.27 und 28)

$$\begin{aligned} \Lambda &= \Lambda_\infty \exp(-E_a/k_B T) \\ \Gamma &= \Gamma_\infty \exp(-E_a/k_B T) \end{aligned} \qquad \text{(VII.18)}$$

mit demselben Wert der Aktivierungsenergie $E_a = 20$ K in verblüffender Obereinstimmung mit dem aus der Temperaturabhängigkeit der nächsten Paarkorrelation ermittelten Austauschintegral $J = 20$ K.

Es soll an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, daß die Interpretation der Tieftemperaturmessungen nicht eindeutig ist. Denn wegen der begrenzten instrumentellen Auflösung kann nicht unterschieden werden zwischen elastischer Streuung und quasi-

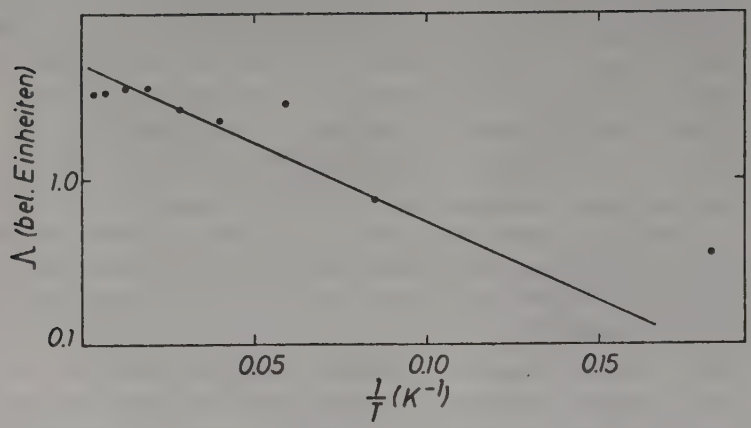

Abb.27. Diffusionskonstante Λ als Funktion der reziproken Temperatur

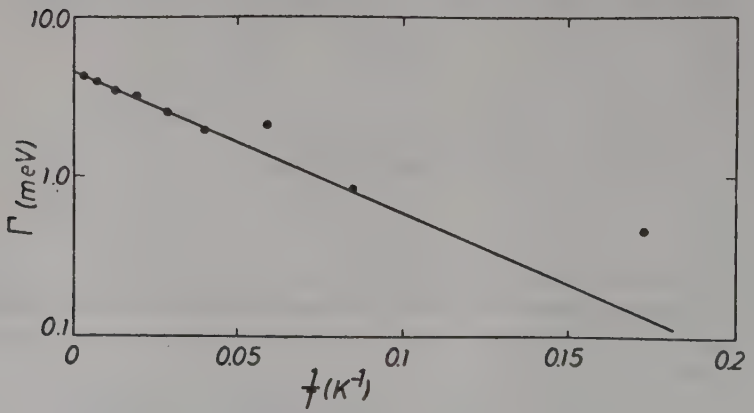

Abb.28. Linienbreite Γ der quasielastischen Streuung als Funktion der reziproken Temperatur

elastischen Anteilen mit Linienbreiten in der Größe der Auflösung. Tatsächlich ist auch eine Anpassung der "constant-Q-scans" möglich, wenn man die Höhe der Gausskurve während der Verfeinerung festhält. Dies hat geringere Halbwertsbreiten und größere Höhen der Lorentzkurven zur Folge. Der R-Faktor der Anpassung wird etwas schlechter, da statt drei nur noch zwei Parameter verfeinert werden, jedoch ist eine Entscheidung über die Signifikanz /33/ nicht möglich, da das R-Faktorverhältnis gerade an der 0.5%-Schwelle liegt.

Diese Mehrdeutigkeit der Interpretation macht insbesondere die Beantwortung der äußerst interessanten Frage unmöglich, ob bei sehr tiefen Temperaturen die Linienbreite der quasielastischen Streuung gegen Null geht oder nicht. Denn dadurch könnte man eventuell unterscheiden, ob die Anomalie der magnetischen Suszeptibilität auf eine statische magnetische Ordnung mit einer scharfen Einfriertemperatur zurückzuführen ist oder durch makroskopische Relaxationszeiten bedingt ist, die es den Spins nicht gestatten, innerhalb der Zeitdauer des Meßvorgangs (ca. 10 msec) der äußeren Erregung zu folgen. Zu einem besseren Verständnis dieses Problems könnten eventuell Kernresonanzmessungen oder inelastische Neutronenstreuexperimente mit extremer Energieauflösung (Spin-Echo- oder Rückstreuspektrometer) beitragen, obwohl auch dann wegen der beschränkten beobachtbaren Zeitskala $\tau < 10^{-7}$ sec ($\hat{=}$ 0.04 μeV Energieauflösung) eine endgültige Aussage nicht möglich ist.

Die oben dargestellten Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuung sind charakteristisch für Spingläser. Murani kam zu qualitativ gleichen Resultaten bei Untersuchungen an metallischen Spinglas-Legierungen /15/. Es scheint damit außer Zweifel zu stehen, daß die Mangan-Aluminiumsilikatgläser eine neue Klasse von amorphen nichtleitenden Spingläsern darstellen.

VIII. Zusammenfassung

Die der Spessartinzusammensetzung $Al_2Mn_3Si_3O_{12}$ ähnlichen Mangan-Aluminiumsilikat-Gläser zeigen in ihren makroskopischen magnetischen Observablen (Suszeptibilität, spezifische Wärme, thermoremanente Magnetisierung) Spinglasverhalten. Die integrale Neutronenstreuung weist auf eine mit sinkender Temperatur zunehmende Nahordnung bis zu maximal drittnächsten Nachbarn (ca. 9 Å) hin und gestattet die Bestimmung von Abständen magnetischer Ionen und ihrer Spinkorrelationsfunktionen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Spinkorrelationsfunktionen kann mit einem Modell austauschgekoppelter Paare verstanden werden. Sowohl Experiment als auch Modell geben keinen Hinweis auf Unstetigkeiten, die auf einen Phasenübergang hindeuten. Flugzeitmessungen zeigen keine kohärenten magnetischen Anregungen, wohl aber diffusives und relaxatives Verhalten der Einzelspins. Unterhalb 17 K sind eventuell statische magnetische Anteile vorhanden, die als ein direktes Maß für den EA-Ordnungsparameter /18/ angesehen werden können /15/. Wegen der beschränkten Energieauflösung konnten diese Messungen die für die Spinglas-Theorie wichtigste Frage, ob die Anomalie der Suszeptibilität durch einen Einfriermechanismus oder makroskopische Relaxationszeiten bedingt ist, nicht eindeutig beantworten. Die Experimente haben jedoch gezeigt, daß die Mangan-Aluminiumsilikat-Gläser eine neue Klasse von amorphen nichtleitenden Spingläsern darstellen. Das bedeutet, daß das Spinglasverhalten nicht ausschließlich auf die RKKY-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Der Spinglaszustand scheint vielmehr charakteristisch zu sein für gekoppelte magnetische Systeme, deren magnetischer Fernordnung entweder die Percolationsgrenze oder die Struktur im Wege steht, also für Systeme mit „Frustration".

Literatur

/1/ A.I.Gubanov, Fiz.tverd.Tela 2, 502 (1960)
englische Obersetzung in Sov.Phys.-Solid State 2, 468 (1960)

/2/ z.B. H.O.Hooper and A.M.de Graaf (eds.), Amorphous Magnetism, Plenum Press, New York (1973)

/3/ L.Neël, J.Phys.Soc.Jap. 17 (Suppl.B1), 676 (1962)

/4/ W.Prandl, Phys.Stat.Solidi(b) 55, K159 (1973)

/5/ I.V.Golosovskii, V.P.Plakhtii, O.P.Smirnow, Y.P. Chernenkov, A.V.Kovalev, and M.N.Bedrizova, Fiz.Tverd. Tela 19, 1181 (1977), englische Obersetzung in Sov.Phys.-Solid State 19, 688 (1977)

/6/ R.A.Verhelst, R.W.Kline, A.M.de Graaf, and H.O.Hooper, Phys.Rev. B11, 4427 (1975)

/7/ R.W.Kline, A.M.de Graaf, L.E.Wenger, and P.H.Keesom, AIP Conference Proceedings Vol.29, 169 (1975)

/8/ M.A.Ruderman and C.Kittel, Phys.Rev. 96, 99 (1954)
T.Kasuya, Progr.Theor.Phys. 16, 45 (1956)
K.Yosida, Phys.Rev. 106, 893 (1957)

/9/ V.Canella and J.A.Mydosh, Phys.Rev. B6, 4220 (1972)

/10/ L.E.Wenger and P.H.Keesom, Phys.Rev. B13, 4053 (1976)

/11/ J.S.Schilling, P.J.Ford, U.Larsen, and J.A.Mydosh, Phys.Rev. B14, 4368 (1976)

/12/ U.Gonser, R.W.Grant, C.J.Mechan, A.H.Muir, and H. Wiedersich, J.Appl.Phys. 36, 2124 (1965)
C.E.Violet and R.J.Borg, Phys.Rev. 149, 540 (1966)
C.E.Violet and R.J.Borg, Phys.Rev. 162, 608 (1967)

/13/ D.E.Murnick, A.T.Fiory, and W.J.Kossler, Phys.Rev.Lett. 36, 100 (1976)

/14/ D.E.Mc Laughlin and H.Alloul, Phys.Rev.Lett. 36, 1158 (1976)

/15/ A.P.Murani, J.Appl.Phys. 49, 1604 (1978)

/16/ C.M.Soukoulis, G.S.Grest, and K.Levin, Phys.Rev.Lett. 41, 568 (1978)

/17/ H.Maletta, W.Felsch und J.L.Tholence, Verhandl. DPG (VI) 13, 195 (1978)
F.S.Huang, L.H.Bieman, A.M.de Graaf, and H.R.Rechenberg, J.Phys.C 11, L271 (1978)

/18/ S.F.Edwards and P.W.Anderson, J.Phys.F 5, 965 (1975)
S.F.Edwards and P.W.Anderson, J.Phys.F 6, 1927 (1976)
S.F.Edwards, J.Phys.F 6, 1923 (1976)

/19/ K.H.Fischer, Phys.Rev.Lett. 34, 1438 (1975)
K.H.Fischer, Solid State Commun. 18, 1515 (1976)

/20/ K.Binder and D.Stauffer, Phys.Lett. 57A, 177 (1976)
K.Binder and K.Schröder, Phys.Rev. B14, 2142 (1976)
K.Binder and K.Schröder, Solid State Commun. 18, 1361 (1976)

/21/ A.J.Bray, M.A.Moore, and P.Reed, J.Phys.C 11, 1187 (1978)

/22/ G.Toulouse, Commun. on Phys. 2, 115 (1977)

/23/ W.Kinzel and K.H.Fischer, J.Phys.F 7, 2163 (1977)

/24/ W.Kinzel, Dissertation, Universität Köln (1978)

/25/ S.Kirkpatrick, Phys.Rev B16, 4630 (1977)

/26/ J.-P.Renard, J.Pommier, J.Ferrè, and K.Knorr, J.Physique 39, C6-936 (1978)

/27/ J.C.Lasjaunias, A.Ravex, M.Vandorpe, and S.Hunklinger, Solid State Commun. 17, 1045 (1975)

/28/ J.Souletie and R.Tournier, J.Low Temp.Physics 1, 95 (1969)

/29/ C.N.Guy, J.Phys.F 5, L242 (1975)

/30/ W.Marshall and R.D.Lowde, Rept.Prog.Phys. 31, 705 (1968)

/31/ I.A.Blech and B.L.Averbach, Physics 1, 31 (1964)

/32/ P.Convert, Dissertation, Universität Grenoble (1975)

/33/ W.Hamilton, Acta Cryst. 18, 502 (1965)

/34/ G.S.Cargill III, in Solid State Physics Vol.30, p.227, Academic Press, New York (1976)

/35/ T.M.Hayes, J.W.Allen, J.Tauc, B.C.Giessen, J.J.Hauser, Phys.Rev.Lett. 40, 1282 (1978)

/36/ Y.Waseda, S.Tamaki, Commun.on Phys. 1, 3 (1976)

/37/ J.Schreurs, M.H.Mueller, and L.H.Schwartz, Acta Cryst. A32, 618 (1976)

/38/ I.I.Gurevich and L.V.Tarasov, Low-Energy Neutron Physics, pp.559-563, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1968)

/39/ J.Bletry and J.F.Sadoc, J.Phys.F 5, L110 (1975)

/40/ F.A.Wedgwood and A.C.Wright, J.Non-Cryst.Solids 21, 95 (1976)

/41/ J.J.Rhyne, S.J.Pickart, and H.A.Alperin, in Amorphous Magnetism, p.373, Plenum Press, New York (1973)

/42/ R.W.Cochrane, R.Harris, and M.Plischke, J.Non-Crsyst. Solids 15, 239 (1974)

/43/ W.Marshall and S.W.Lovesey, Theory of Thermal Neutron Scattering, p.111, Clarendon Press, Oxford (1971)

/44/ S.Hunklinger, Proceedings of the Conference on Glasses and Spin Glasses, Aussois (1977), unveröffentlicht

/45/ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol.II, p.295, Kynoch Press, Birmingham (1967)

/46/ F.Carvalho und G.Ehret, IAK-Bericht Nr.46/47, KfK (1967) unveröffentlicht

/47/ H.A.Mook, N.Wakabayashi, and D.Pan, Phys.Rev.Lett. 34, 1029 (1975)

/48/ J.D.Axe, G.Shirane, T.Mizoguchi, and K.Yamauchi, Phys. Rev. B15, 2763 (1977)

/49/ H.Scheuer, M.Löwenhaupt, and J.B.Suck, J.Magn.and Magn. Mat. 6, 100 (1977)

Herr Prof. Dr. Prandl regte diese Arbeit an und trug durch sein stetiges Interesse und viele fruchtbare Diskussionen wesentlich zum Gelingen bei. Herr Dr. Knorr stellte die Proben her und wirkte bei den Experimenten am D1B in Grenoble mit. Herr Dr. v. Blanckenhagen ermöglichte mir die Flugzeitexperimente am FR2 in Karlsruhe. Herr Herrmann stellte den supraleitenden Magneten zur Verfügung, Herr Rilling half mit großem persönlichen Einsatz bei der Vorbereitung der Geräte für die Experimente in Grenoble, und Herr Hagdorn fertigte die Zeichnungen zu dieser Arbeit mit großer Sorgfalt an. Ich möchte auf diesem Weg allen diesen Kollegen danken.

Das Kernforschungszentrum Karlsruhe und das Institut Max von Laue - Paul Langevin in Grenoble stellten Strahlzeiten an den Neutronenstreuapparaturen zur Verfügung. Die umfangreichen numerischen Rechnungen wurden auf der IBM-Großrechenanlage des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Die Arbeit wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie finanziert.

Lebenslauf

Ich, Walter Josef Nägele, wurde am 21.Dezember 1949 als Sohn des Kraftfahrers Heinz Nägele und seiner Ehefrau Elfriede in Landau/Pfalz geboren. Von April 1956 bis März 1960 besuchte ich die Volksschule in Landau und ab April 1960 das dortige Otto-Hahn-Gymnasium, wo ich im Juli 1968 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend leistete ich den Wehrdienst ab. Im Sommersemester 1970 begann ich das Studium der Physik an der Universität Karlsruhe. Die Diplomvorprüfung legte ich dort im Oktober 1972 ab. Meine Diplomarbeit, die ich am Physikalischen Institut unter Anleitung von Prof.Dr.Kahle anfertigte, behandelte ein Thema aus dem Gebiet der magnetischen Phasenübergänge. Im Dezember 1974 legte ich die Diplomhauptprüfung in Physik ab. Nach kurzer Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft am Physikalischen Institut der Universität Karlsruhe wurde ich im Mai 1975 am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität München als wissenschaftlicher Angestellter bei Prof.Dr.Jagodzinski eingestellt, wo ich in der von Prof.Dr.Prandl geleiteten Neutronenbeugungsgruppe mitarbeitete. Im August 1976 folgte ich Prof.Dr.Prandl an die Universität Tübingen und bin dort seitdem als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kristallographie tätig. Im August 1976 begann ich auf Anregung und unter Anleitung von Prof.Dr.Prandl am Institut für Kristallographie mit der Arbeit an der vorliegenden Dissertation „Untersuchung von Spinkorrelationen in Mangan-Aluminiumsilikat-Gläsern mittels integraler und energieauflösender Neutronenstreuung". Diese Dissertation wurde im November 1978 fertiggestellt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten Alefeld, Appel, Ausländer, Backenstoß, Bärnighausen, v.Baltz, Baumann, Bock, Boschitz, Brückmann, Fadle, Falk, Fieger, Fritz, Genz, Gey, Gläser, Heinz, Herrmann,Höhler, Jagodzinski, Kahle, Kalbfleisch, Keßler, Kofink, Krogmann, Kummer, Kunle, Mues, Pilkuhn, Prandl, Ruppel, Schoffa, Sommer, Stöckmann, Stößel, Ullrich, Walter, Wegener, Wess, Wittich und Wondratschek.

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545/8791